**Nur für den Dienstgebrauch!**

# Reichsberichte für PHYSIK

## HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DES REICHSFORSCHUNGSRATS VON PROF. DR. W. GERLACH

LEITER DER FACHSPARTE PHYSIK

## Beihefte zur Physikalischen Zeitschrift

SCHRIFTLEITUNG: DR. LUDWIG BEWILOGUA

**Alle Manuskripte und darauf bezüglichen Zuschriften sind an den Schriftleiter unter der Adresse Dr. Ludwig Bewilogua, Schriftleitung der Physikalischen Zeitschrift, Berlin-Dahlem, Boltzmannstraße 20, zu senden**

Nr. 1 — Ausgegeben im April 1944 — 1. Jahrgang

Nr. 1 / Printed in Germany

INHALT:

**Abhandlungen:**

E. Mollwo, Das ultraviolette Absorptionsspektrum der Sulfide und Oxyde von Zink und Kadmium. S. 1–4.

H. König, Struktur und Aufbau dünner Germaniumschichten. Mit Tafel I. S. 4–7.

H. König, Elektronenbeugung an Kupfer-Zinklegierungen. S. 7–10.

G. Möllenstedt, Silikatglas als haltbare, temperaturbeständige und säurefeste Trägerfolie für Elektroneninterferenzen und Elektronenmikroskopie. Mit Tafel II. S. 10–11.

H. Rausch von Traubenberg, Über die Rückstreuung langsamer Neutronen an wasserstoffhaltigen Substanzen. S. 11–17.

H. F. Neuert und K. H. Lauterjung, Untersuchungen an UV-Zählrohren. S. 17–22.

L. Bewilogua, Steigerung der Empfindlichkeit thermischer Empfänger bei tiefen Temperaturen. S. 23–32.

H. Siedentopf und H. Holl, Helligkeitsabfall und Farbänderung während der Dämmerung. S. 32–40.

H. Schüler und Eva Sauter, Über den spektroskopischen Nachweis geringster Mengen Wasser. S. 40–42.

H. Neuert, Versuche zur Steigerung der Ausbeute von Kanalstrahlrohren durch Kapazitätsentladung. S. 43–45.

**Zuschrift:**

H. Falkenhagen und R. Mees, Ultraschallerzeugung mittels Elektrostriktion. S. 46.

AUSLIEFERUNG DURCH S. HIRZEL VERLAG IN LEIPZIG

X

## *Behandlungsvorschrift*

*Die Reichsberichte sind nur für den Dienstgebrauch des Empfängers bestimmt. Weiterleitung an Persönlichkeiten außerhalb des Dienstbereichs und Verwendung zu Veröffentlichungen ist ausgeschlossen.*

*Die Reichsberichte sind unter gesichertem Verschluß zu halten.*

REICHSBERICHTE FÜR PHYSIK

Nr. 1 1. Jahrgang

# ABHANDLUNGEN

## Das ultraviolette Absorptionsspektrum der Sulfide und Oxyde von Zink und Kadmium

Von E. Mollwo

### § 1. Einleitung

Die Sulfide und Oxyde des Zinks und Kadmiums besitzen seit langem große Bedeutung als Grundsubstanzen für viele neuerdings auch technisch in großem Maßstab hergestellte Leuchtstoffe. Trotz technischer Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit dieser Leuchtstoffe herrscht, ähnlich wie bei der photographischen Platte und vielen anderen katalytischen Prozessen, noch keineswegs Klarheit über die Elementarprozesse, die hier zum Leuchten führen, so daß fortlaufend zahlreiche Arbeiten über diesen Gegenstand erscheinen. Um so merkwürdiger ist es, daß z. B. über die ultraviolette Eigenabsorption der Grundsubstanzen der Leuchtstoffe kaum Messungen vorliegen. Eine kürzlich erschienene Arbeit von Gisolf[1]) stellt die teils an der Kante der Eigenabsorption an Pulvern gemessenen, teils roh geschätzten Werte der Absorptionskonstanten für *ZnS* zusammen. Die Lage der ultravioletten Eigenabsorptionskante von *CdS* und *ZnO* wird in zwei Diskussionsbemerkungen desselben Autors kurz erwähnt[2]). Bei dieser Sachlage war es im Hinblick auf die weiteren im hiesigen Institut bearbeiteten Fragen unerläßlich, eine direkte Ausmessung des ultravioletten Eigenabsorptionsspektrum durchzuführen, wie das für eine Reihe anderer chemischer Verbindungen bereits in früheren Arbeiten des Instituts geschehen ist[3]).

### § 2. Herstellung der dünnen Schichten

Die Absorptionskonstante $K$[4]) besitzt im Gebiet der ultravioletten Eigenabsorption bei allen Substanzen die Größenordnung $10^5 \mathrm{mm}^{-1}$. Um bei direkter lichtelektrischer Photometrie hinreichend genaue Werte für $I_1$ und $I_2$ zu bekommen, muß man lochfreie Schichten von etwa 0,1 $\mu$ Dicke benutzen. Bei dem einfachsten Verfahren zur Herstellung derartiger Schichten verdampft man den betreffenden Stoff im Hochvakuum und läßt ihn auf einer geeigneten durchsichtigen Unterlage kondensieren. Voraussetzung ist dabei, daß sich der Stoff ohne Zersetzung verdampfen läßt. Leider ist diese Voraussetzung, jedenfalls bei den Zinkverbindungen, besonders *ZnO*, nicht erfüllt. *ZnS* läßt sich zwar gut im Hochvakuum verdampfen und als durchsichtige Schicht niederschlagen[5]), doch deutet das zurückbleibende grau gefärbte *ZnS*-Pulver eine ähnliche Zersetzung an, wie sie in sehr starkem Maße bei *ZnO* auftritt, die oft zu metallischen Schichten führt[6]). Es wurde deswegen zunächst ein Zink- bzw. Kadmiumspiegel geeigneter Dicke auf einer Quarzplatte durch Verdampfung hergestellt. Dieser Spiegel wurde dann durch Erhitzung in einer Schwefel- oder Sauerstoffatmosphäre in eine dünne Schicht der gewünschten Verbindung umgewandelt. Dazu wurde die verspiegelte Quarzplatte in einem zuvor hochevakuierten Hartglaskolben zusammen mit mehrfach destilliertem Schwefel oder reinem Sauerstoff erhitzt. Wenn der Metallspiegel nahezu vollständig umgewandelt war, wurde die Erhitzung unterbrochen. Nach der Abkühlung wurde die Quarzscheibe in einen weiteren Hartglaskolben gebracht und an der Hochvakuumpumpe das restliche Metall ausgeheizt und dabei etwa überschüssig in die Verbindung eingebautes Metalloid umgesetzt.

Schwierigkeiten bereitete zunächst die Herstellung vollkommen gleichmäßiger Zink- und Kadmiumspiegel, da diese Metalle sich auf reinen Glas- und Quarzunterlagen von Zimmertemperatur nur bei sehr hoher Dampfstrahldichte und dann sehr ungleichmäßig niederschlagen. Diese Schwierigkeit wurde durch das folgende Verfahren umgangen, das sich dem Grundgedanken der physikalischen Entwicklung geringer Metall-

1) J. H. Gisolf, W. de Groot und F. A. Kröger, Physica **8**, 805, 1941.

2) General discussion on luminiscence (Oxford, September 1938). Trans. Faraday Soc. **35**, 94 und 171, 1939.

3) R. Hilsch und R. W. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **48**, 384, 1928; **59**, 812, 1930; H. Fesefeldt und Z. Gyulai, Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl., S. 226, 1929; H. Fesefeldt, Zeitschr. f. Phys. **64**, 741, 1930.

4) $K$ ist definiert durch $I_2 = I_1 \cdot e^{-Kd}$, $K = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{I_1}{I_2}$. $I_1$ = Strahlungsleistung am Anfang der Schichtdicke, $I_2$ = Strahlungsleistung am Ende der Schichtdicke, $d$ = Schichtdicke.

5) A. H. Pfund, Journ. Opt. Soc. Amer. **24**, 99, 1934.

6) O. Fritsch, Ann. d. Phys. (5) **22**, 375, 1935.

spuren anschließt[7]). Auf die besonders sorgfältig gereinigte Quarzplatte (Nicht trocken reiben, sonst treten Wischstrukturen an der Aufdampfschicht auf!) wurde im Hochvakuum eine äußerst dünne Schicht einer bei Zimmertemperatur gut haftenden Substanz aufgedampft. Als solche Substanzen eigneten sich z. B. *Cu, Ag, Au, Pb, Sn, W*. Auf die so vorbedampften Quarzplatten wurde dann Zink oder Kadmium niedergeschlagen. Dabei durften die Platten keinesfalls zwischen den beiden Aufdampfprozessen in Luft gebracht werden, sonst wurde die Wirkung der „Unterlage" aufgehoben. Man erhält nach diesem Verfahren vollkommen gleichmäßige einwandfreie Zink- und Kadmiumspiegel beliebiger Schichtdicke. Die Zinkschichten sehen in Durchsicht blauviolett, die Kadmiumschichten blau bis blaugrün aus.

An Stelle von Metallen kann man auch andere Stoffe, beispielsweise Kohle, als „Unterlage" verwenden, doch findet man z. B. bei Verdampfung von Zink auf *KCl*-Schichten zwar gleichmäßige Niederschläge, aber keinen einwandfreien Spiegel, bei Verdampfung von Kadmium auf *KBr* tritt deutlich eine chemische Umsetzung auf. Für die in dieser Arbeit verwendeten Schichten wurde als „Unterlage" Kupfer benutzt.

Die Schichtdicke der „Unterlage" ist so gering, daß sie sich in Absorption überhaupt nicht nachweisen läßt. Trotzdem findet man, je nach Menge der Vorbedampfung, verschieden gutes Haften des Zinks oder Kadmiums. Auf einer Glasplatte wurde mit Hilfe magnetisch bewegter Blenden eine Reihe von Feldern mit verschiedenen Mengen Kupfer bedampft. Der Kupferniederschlag war in keinem Falle sichtbar. Alle Felder wurden darauf gleichzeitig mit Zink geringer und gleicher Dampfstrahldichte bedampft. Dann zeigten die nur schwach vorbedampften Felder zunächst fleckige, allmählich gleichmäßig werdende Niederschläge. Stärkere Vorbedampfung ergab sofort gleichmäßige Schichten, deren Dicke zunehmend anwuchs. Bei noch stärkerer Vorbedampfung waren die Schichten ebenfalls gleichmäßig, aber wesentlich dünner. Man erreicht also bei bestimmter Vorbedampfung besonders gutes Haften des Zinkdampfs[8]).

## § 3. Zum Meßverfahren

Zur Bestimmung der spektralen Verteilung der Absorptionskonstante $K$ muß nach der Definitionsgleichung bekannt sein, erstens das Intensitätsverhältnis $\frac{I_1}{I_2}$, also das Verhältnis der Strahlungsleistung innerhalb der Schicht an ihrer Vorder- und ihrer Rückseite bei den verschiedenen Wellenlängen; zweitens die Schichtdicke $d$.

Bei der Messung des Intensitätsverhältnisses $\frac{I_1}{I_2}$ sind zwei Dinge zu beachten. Wegen der geringen Dicke der Schichten treten Interferenzen durch Reflexion an der Vorder- und Rückseite der Schicht auf, die sowohl die spektrale Abhängigkeit als auch die Größe der Absorptionskonstanten verfälschen können. Man beseitigt diese Fehlerquelle dadurch, daß man die Absorption nur an Schichten bestimmt, die relativ stark absorbieren. Dadurch wird die Amplitude der zur Interferenz kommenden Wellen so verschieden, daß praktisch keine Störung auftritt. Die zweite Fehlerquelle ist nicht auf Beobachtungen an dünnen Schichten beschränkt. Es ist die bekannte Schwierigkeit, den Einfluß der Reflexion zu beseitigen. Das ist bei dicken Schichten mit dickenunabhängigem Reflexionsvermögen leicht. Man mißt die auffallende und durchfallende Strahlungsleistung bei zwei verschiedenen Schichtdicken und eliminiert so das Reflexionsvermögen. Bei dünnen Schichten mit variablem Reflexionsvermögen versagt dies Verfahren, und auch die Messung der reflektierten Strahlungsleistung führt nicht zum Ziel. Ist auch bei starker Absorption die an der Schichtrückseite reflektierte Strahlungsleistung gering, verglichen mit der an der Vorderseite reflektierten, so ist sie unter Umständen doch ein hoher Prozentsatz der auf der Rückseite austretenden. Man darf also keineswegs $I_1 = I_{\text{einfallend}} - I_{\text{reflektiert}} = I_e - I_r$ und dazu $I_2$ gleich der durchfallenden Strahlungsleistung $I_d$ setzen; denn die an der Rückseite der Schicht austretende Strahlungsleistung ist um den an der Rückseite der Schicht reflektierten Betrag kleiner als $I_2$. Dieser reflektierte Betrag wird aber bei hinreichender Absorption (vgl. dazu die Ausschaltung der Interferenzen) durch eine Messung der Reflexion nicht mit bestimmt, sondern bleibt unbekannt.

Bauer[9]) hat die Verhältnisse, ausgehend von den Maxwellschen Gleichungen, formal durchgerechnet. Dabei findet er, daß man dem Wert $I_1 = I_{\text{einfallend}} - I_{\text{reflektiert}}$ einen Korrektionsfaktor hinzufügen muß, wenn man $I_2$ gleich der durchfallenden Strahlungsleistung $I_d$ setzt. Dieser Korrektionsfaktor läßt sich nur angeben, wenn das Brechungs- und Absorptionsvermögen der Schicht bereits bekannt sind. Der bereits von

7) Vgl. z. B. einen Vorschlag von J. Langmuir bei J. Estermann und O. Stern, Zeitschr. f. phys. Chemie **106**, 399, 1923.

8) Zu diesem der Solarisation photographischer Platten ähnlichen Verhalten vgl. W. Reinders und L. Hamburger, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **31**, 32, 1932.

9) G. Bauer, Ann. d. Phys. (5) **19**, 434, 1934.

Bauer benutzte Weg zur Umgehung dieser Schwierigkeit ist der folgende: Man mißt für jede Wellenlänge das Verhältnis $\frac{I_e}{I_d}$ bei verschiedenen Schichtdicken $d$ und trägt $\ln \frac{I_e}{I_d}$ in Abhängigkeit von $d$ auf. Bei hinreichend hoher Absorption findet man so eine gerade Linie. Ihre Steigung ist die gesuchte Absorptionskonstante $K$, frei von Störungen durch Interferenz und Reflexion an der Schicht oder ihrer Unterlage.

Die Bestimmung der Schichtdicke geschah mit Hilfe der Interferenzfarbe der Schicht. Dazu wurde teils die Durchlässigkeit im Spektralgebiet vor der Eigenabsorption ausgemessen, teils visuell der Farbton in Reflexion bestimmt, und zwar erstens vor dem Ausheizen der Metallunterlage, zweitens nach dem Ausheizen, wobei sich, wie zu erwarten, komplementäre Farben zeigten. Mit Hilfe des Brechungsindexes des kompakten Materials wurde dann die Schichtdicke berechnet.

Von einem Schwächungsverhältnis $\frac{I_e}{I_d} > 4$ an zeigte sich innerhalb der nicht sehr großen Meßgenauigkeit Proportionalität zwischen $\ln \frac{I_e}{I_d}$ und der Schichtdicke $d$, so daß für größere Schwächungsverhältnisse die nach der einfachen Formel mit $I_1 = I_e$ und $I_2 = I_d$ berechneten Absorptionskonstanten gemittelt werden konnten.

Die Intensitätsmessungen wurden mit lichtelektrischen Zellen und doppelt spektral zerlegtem Licht ausgeführt.

## § 4. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Sie wurden an durchschnittlich je fünf Schichten verschiedener Dicke erhalten. Zur Bestimmung der hohen Absorptionskonstante im kurzwelligen Ultraviolett mußten vereinzelt Schichten verwendet werden, die keine Interferenzfarben zeigten. Bei ihnen wurden die gemessenen Werte an die Absorptionskonstanten bei längeren Wellen angeschlossen, die an dickeren Schichten bestimmt waren.

Alle vier Verbindungen zeigen einen fast kontinuierlichen Anstieg der Absorption zum kurzwelligen Ultraviolett, doch ist sowohl die Steigung als auch die erreichte Höhe der Absorptionskonstanten recht verschieden. Die Absolutwerte der Absorptionskonstanten dürften nur auf etwa 10—20 Proz. genau sein (Unsicherheit der Dickenbestimmung und des Brechungsindexes der aufgedampften Schicht). Dagegen ist die relative Genauigkeit beim Vergleich der vier Absorptionsspektren untereinander wesentlich größer. Mit $\lambda_k$ ist die Wellenlänge eingetragen, bei der die in dicken Schichten meist recht scharfe „Kante" der Eigenabsorption liegt. An

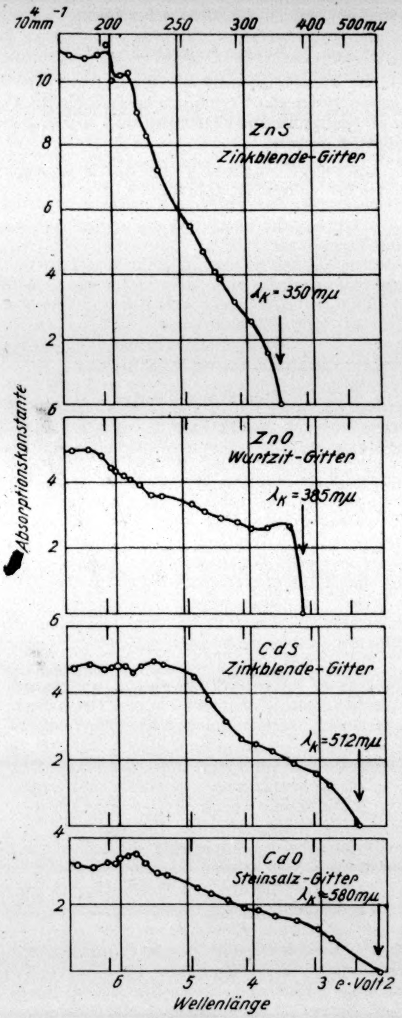



Fig. 1. Absorptionsspektren der Sulfide und Oxyde von Zink und Kadmium. $\lambda_k$ bezeichnet die Lage der Absorptionskante in dicker Schicht.

dieser Stelle hat die Absorptionskonstante die Größenordnung 10 $mm^{-1}$ [10]).

Die in den Figuren angegebenen Gittertypen hat Herr Dr. König mittels Elektronenbeugungsaufnahmen an dünnen, auf $Al_2O_3$-Häutchen präparierten Schichten bestimmt.

Zusammenfassung

Es werden die ultravioletten Absorptionsspektren der vier Verbindungen *ZnS*, *ZnO*, *CdS*, *CdO* bestimmt. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 zusammengestellt.

10) Für *ZnS* vgl. B. Gudden und R. W. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **17**, 331, 1923.

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut der Universität.

*(Eingegangen 3. August 1943)*

## Struktur und Aufbau dünner Germaniumschichten

Von Hans König

Mit Tafel I

Germanium ist eines derjenigen Metalle, die infolge ihrer geringen Beweglichkeit beim Aufdampfen im Hochvakuum auf Unterlagen von Zimmertemperatur eine mehr oder weniger ungeordnete Schicht bilden. Erst bei höheren Temperaturen geht der ungeordnete Aufbau in die für das Metall charakteristische Form über. Der Übergang vom ungeordneten[1]) in den geordneten (kristallinen) Zustand soll im folgenden im Elektronenbeugungsbild laufend verfolgt werden.

Um die störende Untergrundstreuung einer Trägerhaut zu vermeiden, werden freitragende Germaniumschichten von einigen 100 Å Dicke untersucht: Germanium wird aus einer Wolframwendel oder aus einem Tantalblechschiffchen im Hochvakuum verdampft und auf einer *KBr*-Spaltfläche von Zimmertemperatur aufgefangen. Die in Durchsicht braun aussehenden Schichten werden in Wasser abgelöst und auf einem Aluminiumblechsieb (Lochgröße 0,5 mm ⌀) aufgefangen. Dieser Aluminiumträger wird drehbar und nach allen Richtungen verschiebbar in einer Elektronenbeugungsapparatur angebracht. Mit einem parallelen Elektronenstrahlbüschel von 80 kV Beschleunigungsspannung durchstrahlt, erhält man von solchen Folien das im linken Teil der Fig. 1 wiedergegebene Bild: Diffuse Ringe, deren Intensität von innen nach außen abnimmt. Das Übermikroskopbild[2]) einer solchen Folie ist unmittelbar unter dem Beugungsbild angeordnet, es zeigt, wie zu erwarten, keinerlei Andeutung von Kristalliten, man sieht allerdings eine Art Sekundärstruktur[3]), d. h. Teilchen von knapp 1000 Å Ausdehnung, die vielleicht mit die Ursache der braunen Farbe[4]) ungeordneter Germaniumschichten sind.

Erwärmt man nun eine bei Zimmertemperatur hergestellte Schicht in der Beugungskamera, so bleibt das Beugungsbild bis zu einer Temperatur von 450° C völlig erhalten. Zwischen

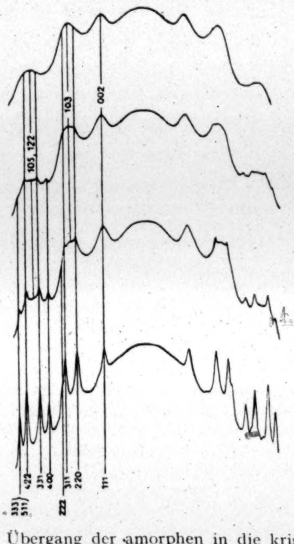



Fig. 2. Übergang der amorphen in die kristalline Germaniummodifikation.

450° und 500° C geht dann die Schicht in den kristallinen Zustand über und man erhält das Beugungsbild im rechten Teil der Fig. 1, das dem bekannten Diamantgitter des Germaniums ($a = 5{,}63$ Å) entspricht. Unter dem Beugungsbild sieht man wiederum das Übermikroskopbild einer solchen Schicht. Die Größe der einzelnen Kriställchen, die sich inzwischen gebildet haben, etwa 100—150 Å, ist mit der Halbwertsbreite der Interferenzringe vereinbar.

1) Der Begriff des „ungeordneten" Zustandes wird vorwiegend in den Arbeiten von R. Suhrmann und Mitarbeitern benutzt.

2) Die übermikroskopischen Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise vom Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens- und Halske AG., Berlin, durchgeführt.

3) Siehe z. B. R. Fricke und W. Feitknecht, Kolloidzeitschr. 95, 355, 1941.

4) Kristalline Germaniumschichten sehen in Durchsicht rot aus.

Der Übergang vom ungeordneten in den kristallinen Zustand erfolgt über die ganze Folie nicht gleichmäßig. Da das Aluminiumsieb, auf dem sich die dünne Germaniumhaut befindet, durch Wärmeleitung geheizt wird, kommt ein gewisser Temperaturgradient in der dünnen Folie zustande. Am Rande der Löcher, also an Stellen, an denen die Germaniumhaut auf der Unterlage aufliegt, beginnt daher die Kristallisation zuerst; solche Stellen geben im Elektronenbeugungsbild bereits scharfe Ringe, wenn die Lochmitte noch breite Ringe zeigt. Durch vorsichtiges Verschieben der Folie kann man so Vorgänge, die normalerweise zeitlich hintereinander ablaufen, nebeneinander im Beugungsbild festhalten. Die Photometerkurven einer solchen Serie zeigt Fig. 2a—d. Bemerkenswert bei diesem Übergang ist zunächst die gute Übereinstimmung der Ringlagen im ungeordneten und geordneten Zustand. Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der aus den Aufnahmen bestimmten Perioden und Netzebenenabstände des ungeordneten und des kristallinen Germaniums.

Tabelle

| Ungeordnetes Germanium | Kristallines Germanium | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Diamanttyp (Zinkblende) | | Wurtzittyp | |
| d | h k l | d | h k l | d |
| Å | | Å | | Å |
| 3,25 | 1 1 1 | 3,24 | 0 0 2 | 3,25 |
| 1,84 | 2 2 0 | 1,99 | 1 0 3 | 1,83 |
| | 3 1 1 | 1,69 | | |
| | 2 2 2 | 1,62 | | |
| | 4 0 0 | 1,41 | | |
| 1,21 | 3 3 1 | 1,29 | 1 0 5 | 1,21 |
| | 4 2 2 | 1,15 | 1 2 2 | |
| | 5 1 1 | 1,08 | | |
| | 3 3 3 | | | |

Die Periode des 1. breiten Rings stimmt mit dem Netzebenenabstand des 111-Ringes des kristallinen Germaniums überein. Der *d*-Wert des 2. breiten Rings entspricht praktisch dem Mittelwert des 220- und 311-Rings, auch die Periode des 3. Rings geht durch Mittelbildung der *d*-Werte des 331- und 422-Rings hervor, wenn man von der Beteiligung des 400- und des $\left.\begin{matrix}333\\511\end{matrix}\right\}$-Rings vorerst absieht. Die Ringe der ungeordneten Germaniummodifikation lassen sich demnach als Verbreiterung der kristallinen Interferenzringe auffassen, was auf einen sehr feinkristallinen Aufbau der Schicht schließen läßt, der bei Temperaturerhöhung durch Sammelkristallisation in den „grobkristallinen" Zustand übergeht.

Es ist aber auch denkbar, daß die breiten Ringe einem amorphen[5]) Zustand zuzuschreiben sind, der, was die Lage der Ringe anbelangt, von dem feinkristallinen Zustand nicht zu unterscheiden ist. Für eine solche Auffassung sprechen vorübergehend auftretende neue Ringe (Fig. 2b u. c), die nicht dem Diamantgitter des Germaniums angehören. Diese Ringe lassen sich indizieren als Interferenzen eines Wurtzittyps[6]) von Germanium mit $a = 3{,}98$ und $\frac{c}{a} = 1{,}63$. Die Netzebenenabstände[7]) der neuen Ringe sind in die obige Tabelle eingetragen, sie stimmen mit den *d*-Werten des ungeordneten Germaniums ebenfalls gut überein. Das Auftreten dieser neuen Germaniummodifikation ist nicht zu verstehen, wenn das Germanium durch Sammelkristallisation aus dem feinkristallinen in den grobkristallinen Zustand übergeht, man muß vielmehr annehmen, daß die neue Kristallart des Germaniums aus dem amorphen Zustand hervorgegangen ist.

Die Atomanordnung in der amorphen Schicht wird eine sehr ähnliche sein wie im Kristallgitter: Alle bisher an Metallschmelzen[8]) oder amorphen festen Metallen durchgeführten Röntgenuntersuchungen weisen wenigstens in den ersten Koordinationsgruppen die gleiche, manchmal sogar eine kleinere Koordinationszahl als im Kristallgitter auf[9]). So ergeben sich z. B. beim flüssigen Kalium[10]) und Natrium[11]) 8 Atome für die erste Koordinationsgruppe, wie im festen Zustand. Beim flüssigen Quecksilber[12]) tritt eine Zwölferkoordination auf, wie eine Auswertung[13]) der Menkeschen Verteilungskurve ergibt, an Stelle

5) „Amorph" im Sinne der Anschauung der Glockerschen Schule: R. Glocker, Schriften der deutschen Akad. d. Luftfahrtforschg. H. 52, 1942; R. Glocker und H. Hendus, Ztschr. f. Elektrochem. **48**, 327, 1942.

6) In Analogie zum Zinksulfid wird im folgenden von Zinkblende- und Wurtzittyp gesprochen, da das Quecksilbergitter mit dem Diamantgitter nicht vergleichbar ist.

7) Eine Reihe von Interferenzringen des Wurtzittyps fällt mit „Diamant"ringen des *Ge* zusammen, ihre *d*-Werte sind nicht eingetragen.

8) Daß die Interferenzen eines amorphen Metalles mit denen der Schmelze übereinstimmen, wird am Beispiel des Selens gezeigt: K. Lark-Horovitz und E. P. Miller, Phys. Rev. **51**, 380, 1937. J. A. Prins, Trans. Farad. Soc. **33**, 110, 1937.

9) Siehe die Zusammenstellung von H. Richter, Physik. Zeitschr. **44**, 406, 1943.

10) C. D. Thomas und N. S. Gingrich, Journ. Chem. Phys. **6**, 411, 1938.

11) F. H. Trimble und N. S. Gingrich, Phys. Rev. **53**, 278, 1938.

12) H. Menke, Physik. Zeitschr. **33**, 593, 1932.

13) H. Hendus, Zeitschr. f. Phys. **119**, 265, 1942.

der Aufteilung in 6 + 6 Atome beim Kristallgitter. Auch beim Wasser[14]) bleibt die Tetraederanordnung (Koordinationszahl 4) des Eises[15]) erhalten. Schließlich ergeben die Untersuchungen von Hendus[13]) am explosiblen Antimon und am glasigen Selen im amorphen Zustand die gleichen Koordinationszahlen wie in der kristallinen Phase. Man wird also auch beim Germanium erwarten können, daß die Tetraederanordnung (Koordinationszahl 4) im amorphen Zustand im wesentlichen erhalten bleibt. Die Germaniumtetraeder werden sich, vermutlich wie bei den Gläsern[16]), nach Art eines Netzwerkes in unregelmäßiger Weise durch die Schicht ziehen. Beim Übergang aus dem glasartigen Zustand in die kristalline Phase werden sich diese Tetraeder dann entweder zu hexagonaler (Wurtzittyp) oder kubischer (Zinkblendetyp) Symmetrie zusammensetzen. Es ist dabei durchaus denkbar, daß sich des einfacheren Aufbaus wegen zuerst die hexagonale und dann erst die kubische Kristallart ausbildet; denn beim Wurtzitgitter wiederholt sich der Aufbau des Kristalls bereits nach weniger Netzebenen als beim Zinkblendetyp.

Man kann eine kristalline Germaniumschicht auch unmittelbar erhalten, indem man auf erwärmte Unterlage aufdampft. Es genügt dazu eine Unterlagentemperatur von 350–400° C. Diese Temperatur liegt niedriger als die zur Umwandlung nötige, da die Energie, die der Metalldampf mit sich führt, ebenfalls zur Verfügung steht. Auf freitragenden Aluminiumoxydhäuten[17]) von etwa 170 Å Dicke erhält man bereits kristalline Schichten bei scheinbar erheblich niedrigeren Temperaturen (170° C), dies liegt daran, daß die Temperatur der $Al_2O_3$-Haut durch Strahlung von der Aufdampfquelle und durch die freiwerdende Kondensations- und Kristallisationswärme um rund 200° C höher liegt, als am Träger der Folie gemessen wird.

Noch eine andere Erscheinung im Interferenzbild des Germaniums ist bemerkenswert: Im Braggschen Diamantmodell haben die als Kugeln gedachten Atome spezielle Punktlagen, es reflektieren daher nur Netzebenen, deren Millersche Indizes sämtlich ungerade, oder deren Summe durch 4 teilbar ist. Der 222-Ring dürfte also nicht auftreten. Fig. 1 und 2b und besonders Fig. 3 zeigen aber den 222-Ring, während er bei den bisher durchgeführten Röntgenuntersuchungen[18]) nicht in Erscheinung tritt. Der 222-Reflex wurde bisher, wenn auch verhältnismäßig schwach, nur beim Diamanten[19]) mit Röntgeninterferenzen gefunden. Dies beweist Abweichungen von der Kugelsymmetrie der Kohlenstoffatome. Aus der Intensität des „verbotenen" 222-Reflexes haben Brill[20]) und Mitarbeiter durch Anwendung der röntgenographischen Fourieranalyse die Form der Ladungsverteilung im Diamantgitter bestimmt.

Beim Germanium können nun zwei Erscheinungen das Auftreten des 222-Ringes verursachen: Entweder wird der 222-Ring ähnlich wie beim Diamanten durch die unsymmetrische Ladungsverteilung der Germaniumatome hervorgerufen, und die Unsymmetrie wirkt sich, infolge des anderen Atomformfaktors, auf Elektronenwellen stärker aus als auf Röntgenwellen, oder die verhältnismäßig starke Intensität des 222-Ringes ist auf Umweganregung[21]) zurückzuführen. Für eine Beteiligung der Umweganregung würde auch die Tatsache sprechen, daß die Intensität des 222-Rings von der Kristallitgröße abzuhängen scheint: im Beugungsbild der grobkristallinen Schicht (Fig. 3) ist seine Intensität viel stärker als im Interferenzbild der feinkristallinen Folie (Fig. 1). Welche der beiden Erklärungen zutrifft, muß erst durch eingehende Experimente festgestellt werden. Versuche, Silizium und graues Zinn der Untersuchung mit Elektronen zugänglich zu machen, sind im Gange, es bleibt abzuwarten, zu welchem Ergebnis sie führen werden.

Wird Germanium auf eine heiße (550° C) *KBr*-Spaltfläche gedampft, so erhält man mehr oder weniger gut orientierte Schichten. Ein Beugungsbild, bei dem die Folienebene senkrecht zum Elektronenstrahlbüschel steht, zeigt Fig. 3[22]). Die Orientierung ist ebenso, wie sie Brück[23]) bei Gold und Aluminium und

14) J. D. Bernal und R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys. **1**, 515, 1933; Trans. Farad. Soc. **29**, 1049, 1933.

15) H. König, Nachr. d. Akad. Wiss. in Göttingen, Math.-Phys. Kl., S. 1, 1942; Zeitschr. f. Krist. **105**, 279, 1943.

16) W. H. Zachariasen, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 3841, 1932; B. E. Warren, Zeitschr. f. Krist. **86**, 349, 1933; B. E. Warren und J. Biscoe, Journ. Amer. Ceram. Soc. **21**, 49, 259, 287, 1938.

17) G. Haß und H. Kehler, Kolloid-Zeitschr. **95**, 26, 1941.

18) A. W. Hull, Phys. Rev. **20**, 113, 1922; H. N. Kolkmeyer, Proc. Amsterdam **25**, 125, 1922; V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilung. Gesetze d. Elemente VIII, 1927; H. Nitka, Physik. Zeitschr. **38**, 896, 1937.

19) W. H. Bragg, Proc. Phys. Soc. London **33**, 304, 1921.

20) R. Brill, H. G. Grimm, D. Hermann und Cl. Peters, Naturwiss. **26**, 30, 1938; Ann. d. Phys. **34**, 431, 1939.

21) M. Renninger, Naturwiss. **25**, 43, 1937; Zeitschr. f. Phys. **106**, 141, 1937; Zeitschr. f. Krist. **97**, 95, 107, 1937.

22) Die Beugungsaufnahme zeigt außer den Germaniumringen noch schwache Ringe von haftengebliebenem Kaliumbromid.

23) L. Brück, Ann. d. Phys. (5) **26**, 233, 1936.

Boettcher[24] bei $\gamma$-$Al_2O_3$ festgestellt haben: Im Elementarwürfel bildet die (111)-Ebene des Germaniums ein gleichseitiges Dreieck. Dieses liegt nun so auf der *KBr*-Würfelfläche, daß eine seiner Seiten entweder parallel der einen Flächendiagonale oder parallel der anderen Flächendiagonale des *KBr*-Würfels verläuft. Die [111]-Richtung, zu der das Elektronenstrahlbüschel parallel einfällt, ist eine dreizählige Symmetrieachse, sie verursacht im Beugungsbild 6 Punkte mit 60° Winkelabstand auf dem 220-Ring. Da nun die beiden (111)-Lagen entsprechend dem Winkel zwischen den Flächendiagonalen des Würfels um 90° gegeneinander versetzt sind, so ist das Beugungsbild der zweiten Stellung ebenfalls um 90° gegen das erste gedreht. Auf dem 220-Ring entstehen demnach insgesamt 12 Punkte mit 30° Abstand. Die entsprechenden Interferenzpunkte wiederholen sich auf dem 440-Ring. Außerdem zeigt die Folie noch eine andere Orientierung, bei der die (100)-Ebene des Germaniums parallel zur Würfelfläche des *KBr* liegt, sie macht sich bemerkbar in der Vierzähligkeit des 400-Rings.

Wie man aus den vollgeschwärzten Interferenzringen der Fig. 3 sieht, ist die Orientierung der Germaniumfolie längst nicht vollständig, sondern die Schicht enthält noch einen großen Anteil von polykristallinem Material. Eine völlige Einkristallorientierung ist von Germanium auf Alkalihalogeniden nicht zu erhalten, da seine Beweglichkeit bei 550° C noch zu gering ist und eine weitere Temperaturerhöhung bereits zum Verdampfen[25] der Unterlage führt. Eine bei 650° C auf *KBr* gedampfte Germaniumschicht ist daher wieder völlig polykristallin.

Der untere Teil der Fig. 3 zeigt eine Übermikroskopaufnahme einer bei 550° C auf *KBr* gedampften Schicht. Außer verschiedenen unorientierten Stellen sieht man deutlich mehr oder weniger gut ausgebildete Sechsecke und Quadrate, deren Auftreten durch die beiden oben beschriebenen Orientierungsarten verursacht wird. Die Größe der einzelnen Kristallite ist etwa 600 bis 700 Å.

## Zusammenfassung

Bei Zimmertemperatur auf *KBr*-Spaltflächen aufgedampfte Germaniumschichten werden abgelöst und in einer Elektronenbeugungskamera durchstrahlt. Es entstehen breite Ringe, die zwischen 450° und 500° C in die bekannten scharfen „Diamant"ringe übergehen. Als Zwischengitter tritt beim Übergang vom ungeordneten in den kristallinen Zustand ein Wurtzitgitter des Germaniums $\left(a = 3{,}98\ \text{Å};\ \frac{c}{a} = 1{,}63\right)$ auf. Das Auftreten dieses Gitters gibt zu der Vermutung Anlaß, daß Germanium, bei Zimmertemperatur aufgedampft, sich in einem glasähnlichen Zustand befindet, in dem die Tetraeder nach Art eines unregelmäßigen Netzwerkes angeordnet sind. Beim Übergang in die kristalline Phase werden sich diese Tetraeder zu hexagonaler (Wurtzittyp) oder kubischer (Zinkblendetyp) Symmetrie zusammensetzen.

Das Auftreten des „verbotenen" 222-Rings wird besprochen. Beim Aufdampfen auf heiße *KBr*-Spaltflächen entstehen orientierte Schichten, ähnlich den orientiert aufgewachsenen *Al*-Schichten. Die Elektronenbeugungsbilder werden durch Übermikroskopaufnahmen ergänzt.

Herrn Prof. R. W. Pohl sage ich für die freundliche Überlassung seiner Institutsmittel herzlichen Dank.

Göttingen, Physikalische Abteilung der Luftfahrtforschungsanstalt München e. V., Juli 1943.

*(Eingegangen 11. September 1943)*

24) A. Boettcher, Kolloid-Zeitschr. **100**, 228, 1942.

25) L. Brück, a. a. O., S. 240.

# Elektronenbeugung an Kupfer-Zinklegierungen

Von Hans König

Dampft man im Hochvakuum auf eine Kollodium- oder Aluminiumoxydhaut zwei Metalle nacheinander auf, so erhält man, wenn man mit schnellen Elektronen durchstrahlt, bei Zimmertemperatur im allgemeinen die Beugungsringe, die den Gittern der beiden Metalle[1] zukommen. Erst bei höheren Temperaturen legieren sich beide Metalle miteinander und es treten neue Ringsysteme auf. Im folgenden soll über Versuche berichtet werden, bei denen eine starke Legierungsbildung bereits bei Zimmertemperatur stattfindet.

Untersucht wurden zunächst die Metalle Kupfer und Zink, die im Hochvakuum nacheinander verdampft wurden. Der Metalldampf wurde auf dünnen Zaponlackfolien aufgefangen. Die Bedampfung der Folien erfolgte in der Elektronenbeugungsapparatur selbst, so daß irgendwelche Einflüsse der atmosphärischen Luft von vornherein ausgeschaltet waren. Die so hergestellten dünnen Metallschichten wurden mit

1) O. Eisenhut und E. Kaupp, Zeitschr. f. Elektrochem. **37**, 466, 1931.

Elektronen von 64 kV Beschleunigungsspannung durchstrahlt, ihr Beugungsbild laufend beobachtet und photographisch aufgenommen. Im ersten Teil der Versuche wird Kupfer als Unterlagemetall gewählt und Zink hinzugedampft, im zweiten Teil wird der umgekehrte Fall untersucht.

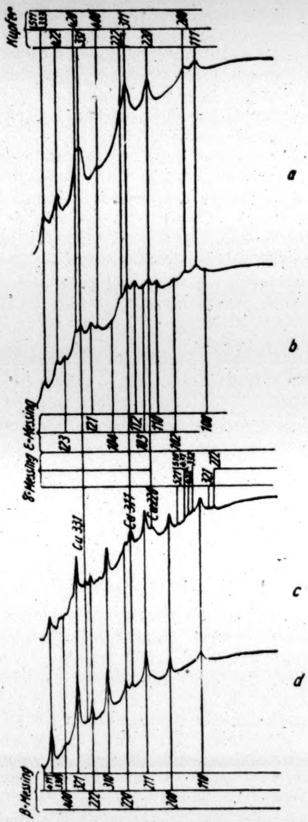


Fig. 1. Änderung des Elektronenbeugungsbildes von Kupfer-Zink-Legierungen durch Diffusion bei Zimmertemperatur.

Aus einer Wolframwendel wird Kupfer aufgedampft, das Elektronenbeugungsbild aufgenommen und dann aus einer zweiten Wolframwendel Zink aufgedampft und wiederum eine Beugungsaufnahme gemacht. Die Folie bleibt dann auf Zimmertemperatur bei laufender Diffusionspumpe stehen, die Änderung des Beugungsbildes wird im Laufe eines Tages verfolgt. Die Photometerkurven der einzelnen Beugungsaufnahmen sind in Fig. 1 zusammengestellt. Fig. 1a zeigt die Photometerkurve der Kupferaufnahme, ihre Indizierung ist am oberen Rande der Figur durchgeführt. Unmittelbar nach dem Aufdampfen des Zinks ist die zweite Beugungsaufnahme gemacht, ihre Photometerkurve ist in Fig. 1b wiedergegeben. Die Kupferinterferenzen sind noch vorhanden, sind aber erheblich schwächer geworden, außerdem treten neue Ringe auf, die nicht dem Zinkgitter zugehören; sie lassen sich identifizieren als Ringe des $\varepsilon$-Messings. Nach einer Stunde wird ein weiteres Beugungsbild aufgenommen, seine Photometerkurve gibt Fig. 1c: Die Kupferinterferenzen sind weiter zurückgegangen, zum Teil ganz verschwunden, auch die Ringe des $\varepsilon$-Messings sind nicht mehr vorhanden, sondern neue Interferenzringe sind entstanden. Sie sind teils durch Bildung von $\gamma$-Messing zu erklären, zum überwiegenden Teil gehören sie dem $\beta$-Messing an. Nach etwa 12 Stunden wurde schließlich die vierte Beugungsaufnahme gemacht, ihre Photometerkurve (Fig. 1d) zeigt in überwiegendem Maße die Interferenzen des $\beta$-Messings, spärliche Reste des *Cu* 311- und des *Cu* 331-Ringes sind noch vorhanden, die Ringe des $\gamma$-Messings sind fast völlig verschwunden.

Will man den Diffusionsprozeß etwas beschleunigen, so braucht man nur die Kollodiumhaut auf 100 bis 150° C zu erwärmen, der Vorgang läuft dann innerhalb einer Stunde ab. Eine weitere Beschleunigung des Diffusionsvorganges kann man durch noch höhere Temperaturen erreichen, wenn man auf eine dünne $Al_2O_3$-Haut[2]) aufdampft. Will man den Diffusionsprozeß verzögern, was manchmal wünschenswert ist, so braucht man nur nach der Herstellung der Kupferschicht kurz Luft einzulassen[3]). Die dabei sich bildende Oxydhaut, die noch viel zu dünn ist, um selbst Interferenzen zu geben, bremst dann das Ineinanderdiffundieren ab. Auf diese Weise kann man jede gewünschte Diffusionsgeschwindigkeit einstellen.

Läßt man die frisch hergestellte Kupferschicht im Vakuum, so gelingt es nicht, auch unmittelbar nach dem Aufdampfen des Zinks, Zinkinterferenzen zu erhalten, die Diffusionsgeschwindigkeit ist so groß, daß sich das Zink

2) G. Haß und H. Kehler, Kolloid-Zeitschr. **97**, 27, 1941.

3) Es sei allerdings bemerkt, daß sich der Zinkdampf auf einer Kupferschicht, die kurzfristig an Luft war, nicht mehr kondensiert, man muß dann erst wieder mit Kupfer „bekeimen", ehe man Zink aufdampft.

sofort Kupferkriställchen sucht, mit denen es sich zu $\varepsilon$-Messing (78–85 Proz. *Zn*) legiert. Nur wenn man die Kupferschicht kurz an Luft gebracht hat, erhält man nach dem Bedampfen mit Zink zunächst Zinkringe, dann die Ringe des $\eta$-Messings und schließlich wieder die des $\varepsilon$-Messings. Durch Wahl des Konzentrationsverhältnisses der beiden Partner kann man so als Endprodukt durch Diffusion jede gewünschte Messingphase, mit Ausnahme der $\delta$-Phase, die bei Zimmertemperatur nicht stabil ist, erhalten, was sonst nur auf dem Wege über den Schmelzprozeß möglich ist. Die Reihenfolge der beobachteten Elektronenbeugungsbilder geht dabei immer von der zinkreichen zur zinkarmen Phase.

Beim Auswerten von etwa 30 Einzelversuchen ergibt sich, daß das $\varepsilon$-Messing mit ganz verschiedenen Werten der Gitterkonstante und des Achsenverhältnisses vorkommt. Die Werte des bislang aus der Schmelze hergestellten $\varepsilon$-Messings sind für 78 Atom Proz. Zink $a = 2{,}74$; $\frac{c}{a} = 1{,}56$ für 85 Atom Proz. Zink $a = 2{,}76$ und $\frac{c}{a} = 1{,}55$, während durch Diffusion entstandenes $\varepsilon$-Messing sämtliche Werte zwischen $\frac{c}{a} = 1{,}72$ und $1{,}55$ entsprechend $a = 2{,}68$ und $2{,}76$ annehmen kann. Es ist denkbar, daß auch noch höhere $\frac{c}{a}$-Werte vorkommen, die infolge des raschen Diffusionsablaufes schwer zu beobachten sind. Man hätte dann einen kontinuierlichen Übergang der Gitterparameter vom $\eta$-Messing zum $\varepsilon$-Messing. Wie die Änderung der Gitterkonstante mit der Zusammensetzung der Legierung zusammenhängt, müßte mit einer empfindlichen Waage, die im Vakuum angeordnet wird, festgestellt werden. Versuche in dieser Richtung sind in Vorbereitung.

Bei den folgenden Versuchen werden die beiden Metalle in umgekehrter Reihenfolge aufgedampft. Beim Aufdampfen von Zink auf eine saubere Kollodiumhaut erlebt man zunächst die Überraschung, daß sich der Zinkdampf auf der Haut nicht kondensiert. Die Kollodiumhaut zeigt auch nach der Bedampfung mit Zink nur das Elektronenbeugungsbild des Kollodiums. Nur am Rande des Kollodiumträgers an den Stellen, an welchen die Kollodiumhaut durch die Halterung begrenzt wird, erhält man gelegentlich Zinkinterferenzringe oder gleich so dicke Zinkhäufchen, daß man sie mit Elektronen nicht mehr durchdringen kann. Man hat den Eindruck, daß das Zink auf der Oberfläche der Kollodiumhaut entlang rutscht, bis es auf ein Hindernis stößt. Zum größten Teil wird aber der auf die Kollodiumhaut auftreffende Zinkdampf wahrscheinlich zum Wiederverdampfen verurteilt sein; erst wenn man die Kollodiumhaut unter eine gewisse Temperatur abkühlt, erhält man gleichmäßige Zinkspiegel und im Beugungsbild die Interferenzringe des hexagonalen Zinks. Diese „kritische Hafttemperatur"[4], wird natürlich sehr stark von der Dampfstrahldichte des zu kondensierenden Zinkdampfs abhängen. Kühlt man die Kollodiumhaut auf die Temperatur der flüssigen Luft ab, so erhält man, wenn man die Kondensation von Eis und Fett verhindert[5], einen einwandfreien Zinkspiegel, der sehr scharfe Interferenzringe liefert, woraus man schließen muß, daß die Beweglichkeit der Zinkatome selbst auf der kalten Unterlage noch ganz erheblich ist.

Eine bei tiefer Temperatur hergestellte Zinkschicht wird auf Zimmertemperatur erwärmt. Auf diese Schicht wird Kupfer aufgedampft und das Elektronenbeugungsbild laufend verfolgt. Auch hier verschwinden die Zinkringe sofort nach dem Bedampfen mit Kupfer. Neben den Kupferringen erhält man wieder Interferenzringe von $\varepsilon$-Messing, die im Laufe der Zeit den Ringen der nächst zinkarmen Phase weichen.

Aus den beiden Versuchsreihen ergibt sich nun weiter, daß Zinkdampf auf einer frisch hergestellten Kupferschicht haftet und einen einwandfreien Spiegel gibt, während sich der Zinkdampf auf einer frisch hergestellten Kollodiumhaut nicht kondensieren läßt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Untersuchungen von Mollwo[6], der gleichmäßige Zinkspiegel dadurch erhält, daß er die Unterlage vorher mit sehr wenig Kupfer bedampft. Daß zur „Bekeimung" einer Unterlage außerordentlich wenig Kupfer nötig ist, ergibt sich auch aus verschiedenen Arbeiten[7] über die physikalische Entwicklung von Kupfer- oder Silberkeimen im Kadmiumdampf[8]. Im folgenden wurde nun auf eine Kollodiumhaut so wenig Kupfer aufgedampft, daß es sich im Elektronenbeugungsbild noch nicht bemerkbar macht. Dampft man auf eine so „bekeimte" Haut Zink auf, so erhält man Zinkringe von außerordentlicher Schärfe, die häufig in Punkte aufgelöst sind, ein Zeichen für wenige

4) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **50**, 472, 1916, gibt für Zink $-183°$ C bis $-78°$ C an.

5) Durch Beschicken der Apparatur mit $P_2O_5$ und Ausfrieren von Adsorptionskohle mit flüssiger Luft. Vgl. H. König, Nachr. d. Akad. d. Wiss. in Göttingen, Math.-Phys. Kl., S. 1, 1942.

6) E. Mollwo, Reichsberichte für Physik **1**, 1, 1944.

7) J. Estermann und O. Stern, Zeitschr. f. phys. Chem. **106**, 399, 1923; W. Reinders und L. Hamburger, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 351, 1931.

8) Kadmium hat das gleiche Gitter wie Zink und verhält sich hinsichtlich seines Haftvermögens ganz ähnlich wie Zink.

große Kristallite. Sehr oft erhält man auch faserorientierte Schichten, bei denen die hexagonale Achse senkrecht zur Unterlage steht.

In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß sich nicht nur Metalle[9]) zur Bekeimung der Unterlage eignen, sondern auch Kohle und Salze, wie etwa *KCl* das Zink zum Haften veranlassen. Durch die Bekeimung der Unterlage scheinen Haltepunkte geschaffen zu werden, die die Zinkatome am Wegrutschen hindern und die die Adsorptionskräfte der Unterlage wesentlich erhöhen.

## Zusammenfassung

Eine dünne Kollodiumhaut wird im Hochvakuum nacheinander mit Kupfer und Zink bedampft. Es bilden sich im Laufe eines Tages der Reihe nach sämtliche bei Zimmertemperatur stabilen Messinglegierungen aus, ihr Elektronenbeugungsbild wird aufgenommen und ausphotometriert. Die Reihenfolge der Legierungsbildung geht dabei von der zinkreicheren zur zinkärmeren Phase ($\eta \rightarrow \varepsilon \rightarrow \gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$-Messing). Der Diffusionsvorgang läßt sich durch eine Oxydhaut auf der Kupferschicht beliebig verzögern. $\varepsilon$-Messing tritt mit bislang unbekannten Gitterparametern auf. Dampft man umgekehrt zuerst Zink und dann Kupfer auf die Kollodiumhaut auf, so erhält man grundsätzlich die gleichen Ergebnisse. Die Kollodiumhaut muß allerdings vor der Bedampfung mit Zink entweder gekühlt oder „bekeimt" werden, um das Zink zum Haften zu veranlassen. Die Bekeimung läßt sich nicht nur mit den verschiedensten Metallen, sondern auch mit Kohle oder *KCl* durchführen.

Herrn Prof. R. W. Pohl möchte ich für die freundliche Überlassung seiner Institutsmittel meinen ergebenen Dank sagen.

9) E. Mollwo, a. a. O. S. 2, hat die Metalle *Cu, Ag, Au, Pb, Sn* und *W* für geeignet befunden, G. B. Sabine (Phys. Rev. **55**, 1064, 1939) benutzt Chrom als Unterlage für Zink-, Kadmium- und Magnesiumspiegel.

Physikalische Abteilung der Luftfahrtforschungsanstalt München e. V., August 1943.

*(Eingegangen 22. September 1943)*

## Silikatglas als haltbare, temperaturbeständige und säurefeste Trägerfolie für Elektroneninterferenzen und Elektronenmikroskopie[1])

Von G. Möllenstedt

Mit Tafel II

Elektronenstrahlen üblicher Beschleunigungsspannung haben auf Grund ihrer starken Wechselwirkung mit Materie ein sehr geringes Durchdringungsvermögen. Für die Strukturanalyse mittels Elektroneninterferenzen ist man daher auf extrem dünne Schichten angewiesen. Die meisten Substanzen sind aber in solch geringen Dicken (unter 1000 ÅE) nicht genügend haltbar, um freitragend auf Blendenbohrungen oder feinen Drahtnetzen aufgebracht zu werden. Hierin lag zu Beginn der Entwicklung der Elektroneninterferenzen eine Beschränkung ihrer Anwendungsmöglichkeiten. Erst die Einführung dünnster Kollodium- und Zelluloidhäutchen als Trägerfolien durch F. Kirchner (1, 2) überwand diese Schwierigkeit. Diese nach dem Trenktrogschen Verfahren (3) leicht herstellbaren Häutchen haben sich sowohl in der Praxis der Elektroneninterferenzen wie auch in der übermikroskopischen Technik gut bewährt, jedoch sind sie den neuerdings oft erhöhten Ansprüchen an Haltbarkeit, Temperaturbeständigkeit und Säurefestigkeit nicht gewachsen. An ihre Stelle tritt dann die von G. Haß und H. Kehler (4) eingehend untersuchte Aluminiumoxydfolie, deren Beugungsbild bis zu sehr hohen Temperaturen noch aus völlig diffusen Ringen besteht.

Es ist nun ein alter Wunsch, für Versuche, die hohe Ansprüche an Haltbarkeit, Temperaturbeständigkeit und Säurefestigkeit stellen, Trägerfolien aus normalem Silikatglas zu verwenden. Der amorphe Zustand des Glases läßt als Elektronendiagramm ähnlich diffuse Ringe wie bei Kollodium und Aluminiumoxyd erwarten. Daß man bisher Silikatglas noch nicht verwandt hat, lag an der Schwierigkeit, solch extrem dünne Schichten herzustellen.

Das vorliegende Problem wurde von uns in Angriff genommen, da es für eine Reihe von Anwendungen wichtig erschien, und durch ein einfaches Verfahren gelöst. Bisher ging man bei der Herstellung dünner Glasfolien so vor, daß das im Bunsenbrenner erhitzte und zugeschmolzene Ende einer Glasröhre zu einer möglichst großen Kugel aufgeblasen wurde, bevor das Glas abgekühlt war. Dabei fand das Aufblasen in Luft statt, die praktisch immer Zimmertemperatur hatte. Bei geschickter Handhabung erzielte man so Folien, die schon Farben dünner Blättchen zeigten. Allein es gelang auf diesem Wege nicht, Folien herzustellen, die so dünn waren, daß keine Interferenzfarben mehr auftraten, deren Dicke also unter 1000 ÅE lag, wie es für Elektroneninterferenzen gefordert werden muß. Dieses Ziel wurde nun von uns dadurch erreicht, daß das im Bunsenbrenner erhitzte Rohrende nicht an kalter Luft, sondern in einem Ofen hoher Temperatur aufgeblasen wurde. Das bietet den

1) Diese Arbeit wurde in vorliegender Form am 21. April 1943 bei der Akademie der Naturforscher in Halle als versiegelte wissenschaftliche Mitteilung hinterlegt.

Vorteil, daß die Aufblasung in stetiger Weise und unter ständiger Beobachtung vorgenommen werden kann. Die Kugel wird dann langsam größer und die Wandstärke alsbald so dünn, daß Farben dünner Blättchen auftreten. Infolge der hohen Temperatur der Umgebung ist es jetzt möglich, durch vorsichtige Druckerhöhung den Kugelradius weiterhin zu vergrößern, bis die Interferenzfarben wieder verschwinden. Es gelang, solch dünne Folien aus Jenaer Glas herzustellen, die eine Flächenausdehnung von mehreren Quadratzentimetern hatten. Das Verfahren ist noch in der Entwicklung begriffen. Über weitere damit gemachte Erfahrungen und Anwendungen[2]) soll später eingehend berichtet werden.

Wir zeigen nun zunächst die Brauchbarkeit dieser neuen Glasfolien für Elektronenstrahlen. Über die Durchlässigkeit geben wir folgende Beispiele:

Fig. 1: Eine Blende wird durch die Glasfolie abgebildet. Unmittelbar hinter einer magnetischen Linse, die eine Blende von 0,2 mm Durchmesser in einem Abstand von 335 mm in 35facher Vergrößerung abbildet, ist die Glasfolie eingefügt. Die Feinheiten des Blendenrandes werden ohne merkliche Verschlechterung wiedergegeben.

Zur Beurteilung des durch die Folie eintretenden Intensivitätsverlustes wird sie an derselben Stelle, indes nur zum Teil und mit einem aufgerollten Rand, in den Strahlengang eingeschoben. Durch schattenmikroskopische Wirkung erscheint auch sie scharf abgebildet, so daß neben einem völlig freibleibenden Feld (rechts) ein einfach von der Folie überspannter Bereich und der mehrfach zugedeckte des gerollten Teiles erscheinen (Fig. 2).

Über die von der Folie in Interferenzbilder hereingetragene Struktur gibt Fig. 3 Auskunft, in der die Glasringe besonders kräftig herauskopiert sind. Sie sind, wie nach den bisher allein hergestellten Röntgeninterferenzaufnahmen von Glas zu erwarten, weich gezeichnet. Man darf hoffen, daß ihre Durcharbeitung Einzelheiten über den Zustand einzelner Gläser zu liefern vermag.

Fig. 4 zeigt nun die Folie zum erstenmal als Träger, es ist eine Interferenzaufnahme von aufgedampftem Aluminium. Die Glasringe treten neben den kräftigen Ringen des Objektes als weiche Tönung des Untergrundes zurück.

Es ist ohne weiteres möglich, dies Präparat auf 500° zu erhitzen und so ist die Umwandlung des Aluminium in Oxyd zu zeigen. Eine eigene Prüfung der Trägerfolie allein über 15 Stunden auf 500° zeigte keine merkliche Veränderung ihres Debye-Scherrer-Bildes, vor allem also kein merkliches Eingreifen von Entglasung, das zu schärferen Interferenzringen hätte führen müssen.

2) Ferner soll besonders über neuerdings hergestellte, äußerst dünne Glasfolien, die flüssigkeitsähnliches Verhalten zeigten, berichtet werden.

## Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren angegeben, für Elektronen durchlässige Trägerfolien aus Glas herzustellen, die als mechanisch haltbare, säure- und hitzebeständige Unterlagen für Elektronenmikroskopie und Interferenzbeobachtung geeignet sind. Zum ersten Male werden damit Interferenzbilder von Glas mit Elektronen hergestellt. Sie sind erwartungsgemäß diffus. Die Trägerfolie macht sich daher im Interferenzbild neben kristallinem Material meist nur wenig geltend.

### Literaturverzeichnis

1) F. Kirchner, Naturwiss. **18**, 84, 1930.
2) F. Kirchner, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. XI, S. 99, 1932.
3) W. Trenktrog, Messungen an sehr weichen Röntgenstrahlen. Diss. Kiel 1923.
4) G. Haß und H. Kehler, Kolloid-Zeitschr. **95**, 27, 1941.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, März 1943.

*(Eingegangen 4. November 1943)*

---

## Über die Rückstreuung langsamer Neutronen an wasserstoffhaltigen Substanzen

Von H. Rausch von Traubenberg

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist die Entwicklung einer einfachen Apparatur zur Messung der Rückstreuung langsamer Neutronen an wasserstoffhaltigen Substanzen, um so den unbekannten Wasserstoffgehalt derselben quantitativ bestimmen, bzw. bei bekanntem Wasserstoffgehalt Rückschlüsse auf die Festigkeit der Wasserstoffbindung machen zu können.

Auf diese Weise gelingt es, die Neutronen als analytisches Hilfsmittel zu verwenden, was den großen Vorteil hat, daß die Wasserstoffanalyse ohne irgendeine Veränderung des zu analysierenden Körpers vorgenommen werden kann. Auch läßt sich das Verfahren in sehr einfacher Weise als technisches Hilfsmittel zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes ausbilden.

Das Verfahren beruht darauf, daß langsame, besser gesagt verlangsamte Neutronen, nachdem sie an einem wasserstoffhaltigen Körper rückgestreut und weiter verlangsamt worden sind, einen zwischen der Neutronenquelle und Rückstreuer befindlichen Detektor (*Rh*, *Ag*) aktivie-

ren. Durch längere Versuchsreihen wurde die günstigste Gestalt von Neutronenquelle und Rückstreuer ausprobiert, um mit möglichst geringen Substanzmengen arbeiten zu können.

In Fig. 1 (a) bedeutet 1 einen Blechkasten von $8{,}2 \times 4{,}8\ cm^2$ Grundfläche, an dessen Boden sich ein Paraffinblock 2 von 1,5 cm Dicke befindet.

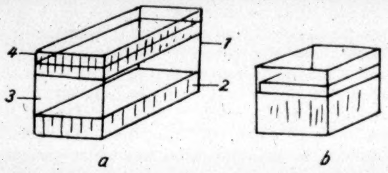



Fig. 1.

Auf diesen wurden 58 g Berylliumpulver 3 geschüttet (Höhe etwa 2 cm) und der Kasten durch einen 1,5 cm dicken Paraffinblock 4 verschlossen. In das Berylliumpulver wurden geeignete Neutronenquellen — meist Emanationsröhrchen — eingebettet, um auf diese Weise auch die Photoneutronen auszunutzen. Detektor und rückstreuende Substanzen wurden unmittelbar übereinander auf diesen Kasten aufgesetzt.

Um bei verschiedenen rückstreuenden Substanzen vergleichbare Resultate zu erhalten, ist es unbedingt notwendig, daß alle Rückstreuer gleich groß sind und die gleiche geometrische Gestalt haben. Zu diesem Zwecke wurden die Rückstreuer sowie auch das Wasser, das als Normalsubstanz zum Vergleich verwendet wurde, bis zu 3 cm Höhe in dünnwandigen Blechgefäßen (Fig. 1b) von $6{,}4 \times 6{,}4\ cm^2$ Bodenfläche eingefüllt und diese mit einem dünnwandigen Deckel verschlossen. Um dem Vergleichswasser das gleiche Streuvolumen zu geben, wurde folgender Kunstgriff benutzt: Zunächst wurde das Gefäß bis 3 cm Höhe mit einem trockenen feinporigen natürlichen Schwamm gefüllt. Durch Zerschneiden und Wiederzusammensetzen des Schwammes wurde eine annähernd gleichförmige Ausfüllung des Volumens bewirkt. Ein Vorversuch, bei dem der trockene, etwa 4 g schwere Schwamm als Rückstreuer benutzt wurde, zeigte, daß dessen Rückstreuung praktisch vernachlässigt werden konnte. In angefeuchtetem Zustand enthielt der Schwamm eine Wassermenge von meist 56 g, entsprechend einem Wasserstoffgehalt von 6,2 g. Dieser Rückstreuer wird im folgenden als SW bezeichnet. Bevor näher auf das Verhalten der Rückstreuung eingegangen wird, soll an folgendem Beispiel das Meßverfahren, das im Prinzip auch bei allen übrigen Messungen angewendet wurde, beschrieben werden. Als Detektor diente Rhodium (44 Sekunden Aktivität). Dieses wurde 60″ aktiviert. In 15″ wurde dasselbe unmittelbar unter das Zählrohr (Aluminium 100 $\mu$ Wandstärke) gebracht, woraufhin 120″ lang gezählt wurde. Danach wurde bis zur neuen Aktivierung mehrere Minuten gewartet, um die Aktivität des Rhodiums abklingen zu lassen, und die entsprechende Messung mit SW als Rückstreuer gemacht. Durch genügend häufige Aufeinanderfolge solcher Messungen läßt sich die Meßzeit und damit die Meßgenauigkeit beliebig steigern, während man gleichzeitig durch eine solche Verzahnung der Messungen von Schwankungen der Zählerempfindlichkeit unabhängig wird. Dazwischen wurde immer wieder das Rhodium auch ohne Rückstreuer aktiviert, eine Meßanordnung, die in den folgenden Tabellen mit $\alpha$ bezeichnet ist. Der Fond des Zählers ist unter $F$ angegeben.

1. Als Rückstreuer diente trockenes Holz (75 g Tannenholz $6{,}4 \times 6{,}4 \times 3{,}0\ cm^3$). Die erhaltenen Werte sind in Tabelle I niedergelegt.

Tabelle I

| Meßzeit | Holz | *SW* | $\alpha$ | *d* | *F* |
|---|---|---|---|---|---|
| 10′ | 3555 | 4230 | 1960 | $675 \pm 88$ | 350 |

Wie die Tabelle zeigt, erhalten wir bei Wasser eine viel stärkere Aktivierung als bei Holz.

In der rückstreuenden Substanz werden die Neutronen sowohl rückgestreut wie auch verlangsamt. Dann treffen sie, soweit sie nicht im *Rh*-Detektor absorbiert worden sind, wieder auf das Paraffin 4 auf und werden an diesem weiter verlangsamt und rückgestreut usw. Bei unserem Versuch kann somit keineswegs die reine Rückstreuung von langsamen Neutronen an wasserstoffhaltigen Substanzen ermittelt werden, sondern eine komplizierte „Aktivierungsfunktion", die sich aus Rückstreuungs- und Verlangsamungsanteilen zusammensetzt. Das Verfahren ermöglicht somit keine direkte Bestimmung der Wirkungsquerschnitte für elastische und unelastische Streuung, sondern liefert nur einen summarischen Aktivierungsfaktor $A$, dessen Bestimmung aber genügt, um durch Vergleich mit einer Normalsubstanz den unbekannten Wasserstoffgehalt eines Körpers zu ermitteln, unter der Annahme, daß der Wasserstoff in beiden Substanzen gleichartig gebunden ist. Wir definieren als Aktivierungsfaktor

$$A = \frac{Q - \alpha}{\alpha - F}.$$

$Q$ bedeutet die gemessene Quantenzahl in 2 Minuten.

Wir erhalten für Holz $A = \frac{1595}{1610} = 0{,}99$,

für Wasser $A = \frac{2270}{1610} = 1{,}42$,

folglich sind in 75 g Holz $\frac{6{,}2 \times 0{,}99}{1{,}42} = 4{,}32$ g Wasserstoff und in 1 g Holz $5{,}75 \times 10^{-2}$ g Wasserstoff enthalten.

2. Rückstreuer ist Trolitul. Es wurden 10 Trolitulscheiben $6{,}4 \times 6{,}4 \times 0{,}3$ cm³ zu einem dem Wassertank SW volumengleichen Block von 125 g Gewicht vereinigt und in der angeführten Weise mit Wasser verglichen.

Tabelle II

| Meßzeit | Trolitul | *SW* | α | *d* | *F* |
|---|---|---|---|---|---|
| 10′ | 3840 | 3200 | 1650 | 640 ± 84 | 370 |

Die gemessenen Quantenzahlen sind hier kleiner, da das Neutronenpräparat inzwischen mehr abgeklungen war.

Für Trolitul $A = \frac{2190}{1280} = 1{,}71$

für Wasser $A = \frac{1550}{1280} = 1{,}21$.

Folglich sind im Trolitul enthalten

$$\frac{6{,}2 \times 1{,}71}{1{,}21} = 8{,}8 \text{ g } H\,,$$

also pro g $7{,}1 \times 10^{-2}$ g $H$ im Vergleich zu $11 \times 10^{-2}$ g $H$ pro g Wasser.

3. Rückstreuer ist Paraffin. Da Paraffin und Wasser nahezu gleiche Dichte haben, wurde bei dieser Messung der Schwamm weggelassen und der Wassertank mit reinem Wasser 3 cm hoch gefüllt ($p = 127$ g) und mit einem Paraffinblock $6{,}3 \times 6{,}3 \times 3{,}0$ ($p = 115$ g) verglichen.

Tabelle III

| Meßzeit | Paraffin | Wasser | α | *d* | *F* |
|---|---|---|---|---|---|
| 12′ | 8460 | 7100 | 2065 | 1360 ± 125 | 470 |

Für Paraffin $A = \frac{6395}{1595} = 4{,}00$,

für Wasser $A = \frac{5035}{1595} = 3{,}16$;

Verhältnis $V = \frac{4{,}00}{3{,}16} = 1{,}26$.

Folglich ist in dieser Anordnung der Aktivierungsfaktor des Paraffins um etwa 26 Proz. größer als der des Wassers, bezogen auf gleiches Volumen.

Falls wir für Paraffin die Konstitutionsformel $C_{22}H_{46}$ zugrunde legen, sind in 115 g Paraffin 17,1 g $H$ enthalten, in 127 g Wasser 14,1 g $H$.

Also haben wir $\frac{17{,}1}{115} = 15 \times 10^{-2}$ g $H$ pro g Paraffin.

Wir bilden das Verhältnis der Aktivierungsfaktoren

$$V = \frac{\dfrac{Q_s - \alpha}{\alpha - F}}{\dfrac{Q_w - \alpha}{\alpha - F}} = \frac{A_s}{A_w}$$

und definieren als spezifischen Aktivierungsfaktor das Verhältnis

$$V_{//} = \frac{\text{Aktivierungsfaktor Substanz} \cdot H_w}{\text{Aktivierungsfaktor Wasser} \cdot H_s}\,.$$

$$V_{//} = \frac{A_s}{A_w} \cdot \frac{H_w}{H_s}\,.$$

Dabei bedeuten $H_w$ und $H_s$ die Wasserstoffmengen im Wasser bzw. in der Substanz. Somit wird für Paraffin

$$V_{//} = \frac{1{,}26 \times 14{,}1}{17{,}1} = 1{,}04\,.$$

Wir sehen also, daß der spezifische Aktivierungsfaktor für Paraffin etwas größer als 1 ist.

4. Rückstreuer ist Benzol. Hierbei wurde ein entsprechender Schwamm mit 55,5 g $C_6H_6$ getränkt und in einem genau gleichen Zinkgefäß wie SW untergebracht.

Tabelle IV

| Meßzeit | Benzol | *SW* | α | *d* | *F* |
|---|---|---|---|---|---|
| 40′ | 20980 | 22874 | 10300 | 1894 ± 209 | 1762 |

Für Benzol wird $A = 10680 : 8538 = 1{,}25$,
für Wasser $A = 12574 : 8538 = 1{,}47$.

In 55,5 g $C_6H_6$ sind 4,3 g $H$ enthalten, folglich

$$V_{//} = \frac{1{,}25 \cdot 6{,}2}{1{,}47 \cdot 4{,}3} = 1{,}23\,.$$

Benutzen wir statt des in dieser speziellen Meßreihe ermittelten Wertes für Wasser den aus sämtlichen Messungen gewonnenen Mittelwert $A = 1{,}40$, so wird

$$V_{//_0} = \frac{1{,}25 \cdot 6{,}2}{1{,}40 \cdot 4{,}3} = 1{,}32\,.$$

Für Benzol ist also der spez. Aktivierungsfaktor wesentlich größer als 1.

5. Rückstreuer ist Salmiak. Zur Verwendung kamen 84 g $NH_4Cl$, worin 6,3 g $H$ enthalten sind.

Tabelle V

| Meßzeit | Salmiak | $SW$ | $\alpha$ | $d$ | $F$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 70′ | 17401 | 19787 | 10318 | 2386 ± 241 | 3007 |

Für Salmiak wird $A = \frac{7083}{7311} = 0{,}97$,

für Wasser $A = \frac{9469}{7311} = 1{,}30$;

$$V_{II} = \frac{0{,}97 \cdot 6{,}2}{1{,}30 \cdot 6{,}3} = 0{,}74 ,$$

$$V_{II_0} = \frac{0{,}97 \cdot 6{,}2}{1{,}40 \cdot 6{,}3} = 0{,}68 .$$

Bei Salmiak ist der spez. Aktivierungsfaktor also wesentlich kleiner als bei Wasser.

6. Mit Salmiak wurde noch eine analoge Meßreihe[1]) durchgeführt, bei der jedoch der Rhodiumdetektor während der Aktivierung in einem Kadmiummantel eingeschlossen war, so daß die thermischen Neutronen absorbiert wurden und im wesentlichen nur die Resonanzneutronen wirksam waren.

Tabelle VI

| Meßzeit | Salmiak | $SW$ | $\alpha$ | $d$ | $F$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 50′ | 17452 | 17223 | 12010 | 229 ± 186 | 2219 |

Für Salmiak wird $A = \frac{5442}{9791} = 0{,}56$,

für Wasser $A = \frac{5213}{9791} = 0{,}53$;

$$V_{II} = \frac{0{,}56 \cdot 6{,}2}{0{,}53 \cdot 6{,}3} = 1{,}05 .$$

Wie man sieht, sind jetzt die Aktivierungsfaktoren fast gleich geworden.

7. Rückstreuer ist Glaubersalz. Es kamen 100 g ($Na_2SO_4 + 10\, H_2O$) enthaltend 6,2 g $H$ zur Messung. Ein in das Rückstreuergefäß eingelegtes Fließblatt verhinderte ein Verdunsten des Kristallwassers.

1) Die Aktivierungs- und Wartezeiten wurden dabei so gewählt, daß ungefähr die gleiche Anzahl Stöße wie vorher zu zählen war (gleiche $Q$-Werte); und zwar wurde ohne $Cd$ eine Minute aktiviert, eine Minute gewartet, zwei Minuten gemessen; mit $Cd$ zwei Minuten aktiviert, eine viertel Minute gewartet und zwei Minuten gemessen.

Tabelle VII

| Meßzeit | Glaubersalz | $SW$ | $\alpha$ | $d$ | $F$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 150′ | 38747 | 43118 | 20946 | 4371 ± 286 | 6689 |

Für Glaubersalz $A = \frac{17801}{14257} = 1{,}25$,

für Wasser $A = \frac{22172}{14257} = 1{,}55$;

$$V_{II} = \frac{1{,}25 \cdot 6{,}2}{1{,}55 \cdot 6{,}2} = 0{,}81 ,$$

$$V_{II_0} = \frac{1{,}25 \cdot 6{,}2}{1{,}40 \cdot 6{,}2} = 0{,}90 .$$

8. Analoge Messung mit Kadmiummantel.

Tabelle VIII

| Meßzeit | Glaubersalz | $SW$ | $\alpha$ | $d$ | $F$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 70′ | 28771 | 30285 | 20360 | 1514 ± 243 | 3479 |

Für Glaubersalz $A = \frac{8411}{16881} = 0{,}50$,

für Wasser $A = \frac{9925}{16881} = 0{,}58$;

$$V_{II} = \frac{0{,}50 \cdot 6{,}2}{0{,}58 \cdot 6{,}2} = 0{,}86 .$$

Wie man sieht, zeigen Glaubersalz und Salmiak ein ganz verschiedenes Verhalten. Während beim Salmiak sich ein ausgeprägter Einfluß des Kadmiummantels bemerkbar macht in dem Sinne, daß nach Ausschalten der thermischen Neutronen der Unterschied der Aktivierungsfaktoren verschwindet, macht sich bei Glaubersalz der Kadmiumeinfluß kaum bemerkbar.

9. Versuche mit trockenem Glaubersalz. Die kristallwasserhaltigen Substanzen bieten den Vorteil, daß man bei ihnen das Kristallwasser und damit den Wasserstoff ganz oder teilweise entfernen und auf diese Weise den Anteil des Kristallwassers am Rückstreuungsvorgang besonders bestimmen kann. In der folgenden Tabelle ist das Resultat eines solchen Versuches wiedergegeben; allerdings wurde dabei noch nicht der angefeuchtete Schwamm als Rückstreuer benutzt, sondern ein Wassergraphitgemisch. Da aber Graphit selbst etwas rückstreut, wurde dieses Verfahren später aufgegeben. Jedoch können die Resultate von Tabelle IX und X miteinander verglichen werden, da in beiden Fällen ein Wassergraphitrückstreuer benutzt wurde.

Tabelle IX

| Meßzeit | Glaubersalz trocken | $W$ | $\alpha$ | $d$ | $F$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 20′ | 2665 | 3354 | 2394 | 689 | 1400[2]) |
| 20′ | 3373 | 5087 | 3197 | 1714 | 700[3]) |
| 40′ | 6038 | 8441 | 5591 | 2403 ± 120 | 2100 |

Für Glaubersalz $A = \frac{447}{3491} = 0{,}129$,

für Wasser $A = \frac{2850}{3491} = 0{,}815$[4]);

$$V = \frac{0{,}129}{0{,}815} = 0{,}159 .$$

10. Versuch mit kristallwasserhaltigem Glaubersalz.

Tabelle X

| Meßzeit | Glaubersalz | $W$ | $\alpha$ | $d$ | $F$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 40′ | 7826 | 8321 | 5545 | 495 ± 127 | 2030 |

Für Glaubersalz $A = \frac{2281}{3515} = 0{,}65$,

für Wasser $A = \frac{2776}{3515} = 0{,}79$;

$$V = \frac{0{,}65}{0{,}79} = 0{,}82 .$$

Das Verhältnis der Aktivierungsfaktoren ist also durch den Wasserentzug von 0,82 auf 0,159 zurückgegangen.

11. Ein weiterer Beweis dafür, daß trockenes Glaubersalz nicht merkbar rückstreut, wurde durch folgende Versuche erbracht, bei denen 44 g $Na_2SO_4$ siccum als Rückstreuer mit gar keinem Rückstreuer ($\alpha$-Stellung) verglichen wurde.

Tabelle XI

| Meßzeit | Glaubersalz trocken | $\alpha$ | $d$ | $F$ |
|---|---|---|---|---|
| 20′ | 1154 | 1151 | 4 ± 48 | 282 |

Es zeigt sich innerhalb der Fehlergrenzen kein merkbares Rückstreuungsvermögen.

2) Wie durch Wägung festgestellt wurde, hatte das Glaubersalz von seinem ursprünglichen Wassergehalt von 56 g 50 g durch Verdunsten verloren.

3) Das Glaubersalz hatte 55 g Wasser durch starkes Erhitzen verloren.

4) Die $A$-Werte für Wasser sind jetzt mit den früheren Tabellen nicht vergleichbar, weil bei den Tabellen IX, X, XI und XII noch mehr Paraffin bei der Neutronenquelle verwendet worden war.

12. In der nächsten Meßreihe wird kristallwasserhaltiges Glaubersalz mit trockenem plus Wasserzusatz verglichen. Da das Zusatzwasser nicht gleich, sondern allmählich als Kristallwasser eingebaut wird, ist die Möglichkeit vorhanden, einen Unterschied zwischen freiem Wasser und eingebautem Wasser festzustellen.

Tabelle XII

| Meßzeit | 1<br>44 $Na_2So_4$ + 56 $H_2O$ als $K$-Wasser | 2<br>46 $Na_2So_4$ + 54 $H_2O$ als freies Wasser | 56 $H_2O$ | $\alpha$ | $F$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 40′ | 8879 | 9677 | 9583 | 6100 | 1768 |

Für Glaubersalz $A_1 = \frac{2779}{4332} = 0{,}65$,

$$A_2 = \frac{3577}{4332} = 0{,}83 ,$$

für Wasser $A = \frac{3483}{4332} = 0{,}80$;

$$V_{II_1} = \frac{0{,}65 \cdot 6{,}2}{0{,}80 \cdot 6{,}2} = 0{,}81 ,$$

$$V_{II_2} = \frac{0{,}83 \cdot 6{,}2}{0{,}80 \cdot 6{,}0} = 1{,}07 .$$

Dieses Resultat scheint dafür zu sprechen, daß der spez. Aktivierungsfaktor durch den Einbau des Wassers zurückgeht, allerdings wäre eine Wiederholung dieser Messung wünschenswert, da die Höhe des Rückstreuers bei 1. und 2. nicht gleich war (33 bzw. 21 mm).

Der Nachweis, daß der Unterschied im Rückstreuungsvermögen zwischen kristallwasserhaltigem Glaubersalz und der entsprechenden Wassermenge nicht in einer Absorption der Neutronen am $Na_2SO_4$ zu suchen ist, wurde erbracht, indem einmal eine mit $Na_2SO_4$ gefüllte Schale und dann eine entsprechende leere Schale zwischen Detektor und Paraffinrückstreuer gebracht wurde, was nach Tabelle XIII keinen merkbaren Unterschied ergab.

Tabelle XIII

| Schale leer | Schale mit $Na_2So_4$ | $\alpha$ |
|---|---|---|
| 1081 | 1069 | 554 |

13. Auch für Salmiak $NH_4Cl$ zeigen entsprechende Absorptionsversuche, daß das geringe Rückstreuungsvermögen nicht auf eine Absorption der Neutronen durch Stickstoff oder Chlor zurückzuführen ist. Da eine Verbindung, in der nur Chlor und Stickstoff vorhanden ist, nicht zur Verfügung steht, mußte dieser Nachweis indirekt erbracht werden. Es wurde zu-

nächst $NH_4Cl$ mit $N_2CH_4O$ (Harnstoff) verglichen. Im Mol (60 g) Harnstoff ist bei gleicher Wasserstoffmenge die doppelte Stickstoffmenge vorhanden wie im Mol (53,5 g) Salmiak. Falls der Stickstoff die Neutronen merklich absorbieren würde, müßte sich bei Harnstoff der kleinere Aktivierungsfaktor ergeben. Wie die folgende Tabelle XIV zeigt, ist jedoch das Gegenteil der Fall. Die etwas zu kurze Meßreihe der Tabelle XIV ergibt nämlich für Harnstoff ein größeres Aktivierungsvermögen als für Salmiak, was dafür spricht, daß der Stickstoff nicht wesentlich absorbierend wirkte.

Tabelle XIV

| Meßzeit | 53,3 g Salmiak | 60 g Harnstoff | α | d | F |
|---|---|---|---|---|---|
| 10′ | 2709 | 2958 | 1680 | 249 ± 74 | 590 |

$$\text{Für Salmiak} \quad A = \frac{1029}{1080} = 0{,}95\,,$$

$$\text{für Harnstoff} \quad A = \frac{1278}{1080} = 1{,}18\,.$$

Zum Beweis, daß auch das Chlor keine wesentliche Absorption bewirkt, wurde ein Tabelle XIII entsprechender Versuch auch mit $NaCl$ angestellt.

Tabelle XV

| Meßzeit | 54 g $NaCl$ | leer | α | d | F |
|---|---|---|---|---|---|
| 20′ | 6975 | 6960 | 2260 | 15 ± 118 | 1040 |

Anhang. Ferner wurden noch einige Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, daß die Rückstreuung der Neutronen an wasserstoffhaltigen Substanzen stark von der Neutronengeschwindigkeit abhängig ist. Es wurden unter Verwendung der in Fig. 1 beschriebenen Vorrichtung mit einem großen Paraffinblock als Rückstreuer Rhodium- und Silberdetektoren mit und ohne Kadmiummantel aktiviert und die Aktivierungsfaktoren gemessen. W. J. Horwath und E. O. Salant[5]) geben die in Tabelle XVI angegebenen Resonanzenergien für verschiedene Detektoren an.

Tabelle XVI

| Detektor | | Energie eV |
|---|---|---|
| *Rh* | therm | 0,026 |
| *Rh* | 44″ | 0,82 |
| *In* | 54′ | 0,84 |
| *Ag* | 22″ | 3,3 |
| *Mn* | 150′ | 15 |
| *Br* | 15′ | 25 |
| *J* | 25′ | 25 |

5) W. J. Horwath und E. O. Salant, Phys. Rev. **59**, 154, 1941.

Tabelle XVII

| Detektor | Q | Meßzeit | α | F | d | A | E |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Rh* therm | 1249 | 6′ | 358 | 95 | 891 ± 40 | 3,4 | 0,026 |
| *Rh* mit *Cd* | 1774 | 10′ | 877 | 207 | 897 ± 51 | 1,34 | 0,82 |
| *Ag* mit *Cd* | 805 | 10′ | 518 | 164 | 287 ± 36 | 0,81 | 3,3 |

Natürlich gelten die $A$-Werte nur für die gewählte spezielle Anordnung. Die starke Abhängigkeit der $A$-Werte von der Neutronenenergie (s. Fig. 2) gestattet die Aufstellung einer

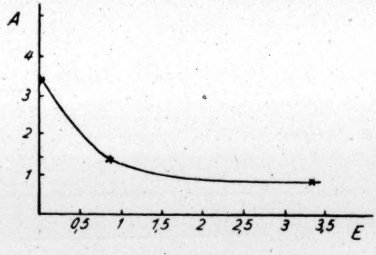



Fig. 2

empirisch gewonnenen Kurve, aus der man nach Messung von $A$ in einfacher Weise die unbekannte Resonanzenergie für einen beliebigen Detektor entnehmen könnte.

## Diskussion der Resultate

Wie die vorliegenden Messungen zeigen, ist der spez. Aktivierungsfaktor für Salmiak ohne $Cd$-Mantel $V_{H_0} = 0{,}68$, also wesentlich kleiner als 1, hingegen mit $Cd$-Mantel $V_H = 1{,}05$. Das würde bedeuten, daß das $H$-Atom bei thermischen Neutronen im Salmiak schlechter aktiviert als im Wasser, während dieser Unterschied durch Anwendung des $Cd$-Mantels, also für schnelle Neutronen, verschwindet, woraus man auf eine wesentlich festere Bindung des $H$-Atoms im $NH_4Cl$ als im $H_2O$ schließen kann. Folgende Zahlen führen diesen Unterschied noch deutlicher vor Augen.

Aktivierungsfaktor für Wasser

$$A_w = 1{,}40 \text{ ohne } Cd\text{-Mantel},$$

Aktivierungsfaktor für Wasser

$$A_{wc} = 0{,}53 \text{ mit } Cd\text{-Mantel};$$

$$\frac{A_w}{A_{wc}} = \frac{1{,}40}{0{,}53} = 2{,}65\,.$$

Aktivierungsfaktor für Salmiak

$$A_s = 0{,}97 \text{ ohne } Cd\text{-Mantel},$$

Aktivierungsfaktor für Salmiak

$$A_{sc} = 0{,}56 \text{ mit } Cd\text{-Mantel};$$

$$\frac{A_s}{A_{sc}} = \frac{0{,}97}{0{,}56} = 1{,}73\,.$$

Der $Cd$-Einfluß macht sich beim Wasser also viel stärker bemerkbar als beim Salmiak (2,65 : 1,73).

Bei Glaubersalz $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ liegt der spez. Aktivierungsfaktor 0,9 sehr nahe bei 1, was für annähernd gleiche Bindung des $H$-Atoms im Kristallwasser und im freien Wasser spricht.

Der Kadmiumeinfluß

$$\frac{A_s}{A_{sc}} = \frac{1{,}25}{0{,}5} = 2{,}5$$

ist innerhalb der Fehlergrenze ungefähr derselbe wie bei Wasser.

Es wäre sehr interessant, durch eine weitere Steigerung der Meßgenauigkeit Aufschlüsse über die Einlagerung des Wassers im Molekül zu gewinnen. Die Messungen im Abs. 12 ließen solche Versuche für aussichtsvoll erscheinen; jedoch war diese Meßreihe aus dem angeführten Grunde nicht genügend einwandfrei. Auffällig ist ferner noch der große Wert des spez. Aktivierungsvermögens für Benzol mit 1,32; dieses würde für eine viel losere Bindung der $H$-Atome in der homöopolaren Verbindung $C_6H_6$ sprechen. Prinzipiell erscheint also die angewandte Methode geeignet, um Unterschiede in der Wasserstoffbindung festzustellen und bei weiterem Ausbau noch andere Probleme der Konstitution in der Chemie zu beantworten.

## Zusammenfassung der Resultate

1. Es wird eine einfache Vorrichtung beschrieben, mit deren Hilfe die Rückstreuung an wasserstoffhaltigen Substanzen bestimmt werden kann.
2. Es gelingt damit, durch Vergleich mit einer Normalsubstanz (Wasser) den unbekannten Wasserstoffgehalt von Substanzen festzustellen. Als Beispiel einer solchen quantitativen $H$-Analyse mittels Neutronen wurde der $H$-Gehalt von Holz und Trolitul bestimmt. Die Methode hat den Vorteil, daß die Analyse den zu analysierenden Körper in keiner Weise verändert.
3. Es wird für die als Rückstreuer verwendeten Substanzen ein spez. Aktivierungsfaktor $V_H$ eingeführt, welcher charakteristisch ist für das Rückstreuungsvermögen des Wasserstoffs in der Substanz im Vergleich zum Wasserstoff im Wasser. $V_H$ bildet damit zugleich ein relatives Maß für die Festigkeit der chemischen Bindung des Wasserstoffatoms im Molekül. Die Messungen zeigen starke Unterschiede des spez. Aktivierungsfaktors $V_H$ für Salmiak, Benzol und Glaubersalz.
4. Durch besondere Versuche wurde der Nachweis erbracht, daß diese Unterschiede nicht auf einer Absorption der Neutronen durch die übrigen im Molekül enthaltenen Elemente beruhen.
5. Die Ausschaltung der thermischen Neutronen durch Einschluß des Detektors in einen $Cd$-Mantel bewirkt bei Salmiak eine erhebliche Veränderung des Aktivierungsfaktors, während dieser bei Glaubersalz fast unverändert bleibt.
6. Es wird eine starke Abhängigkeit des Aktivierungsfaktors von der Neutronenenergie festgestellt und dadurch eine Kurve gewonnen, die es ermöglichen würde, noch unbekannte Resonanzenergien zu bestimmen.
7. Die Resultate werden diskutiert.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. O. Hahn sowie Herrn Dr. F. Straßmann für ihr freundliches Interesse an der Arbeit und Herrn G. Radoch für die Herstellung von Neutronenquellen bestens danken.

Berlin, Juli 1943.

*(Eingegangen 7. August 1943)*

---

# Untersuchungen an UV-Zählrohren

Von H. F. Neuert und K. H. Lauterjung

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Köln

## Einführung

Beim Lichtzählrohr löst die zu messende Lichtstrahlung aus einer photoelektrisch empfindlichen Schicht auf der Kathode (Zählrohrmantel) Elektronen aus. Diese geraten in das elektrische Feld des Zählrohrs, jedes einzelne gibt Anlaß zu einem Entladungsstoß. Die Zahl der registrierten Zählrohrstöße ist dann ein Maß für die Intensität der einfallenden Lichtstrahlung. Das Lichtzählrohr unterscheidet sich von der Photozelle also dadurch, daß hier jedes einzelne photoelektrisch ausgelöste Elektron registriert werden kann, während bei der Photozelle selbst bei Verwendung empfindlicher Elektrometer oder Verstärkeranordnungen immer nur die Gesamtheit einer größeren Anzahl von Photoelektronen gemessen werden kann. Man wird deswegen Lichtzählrohre mit Vorteil zur Messung sehr geringer Lichtintensitäten verwenden.

Daß Lichtzähler bisher nur in beschränktem Maße Verwendung in der Technik gefunden haben, hat seinen Grund vor allem darin, daß die Herstellung zuverlässiger Zähler, vor allem solcher für das sichtbare Wellenlängengebiet, mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Am häufigsten wurden Zähler für das UV-Gebiet benutzt. Quantitative Messungen an solchen Zählern lieferte Rajewsky[1]). Messungen über die Empfindlichkeitsabhängigkeit in einem größeren Spektralbereich im UV lieferte Kreuchen[2]). Nach diesen Messungen steigt die Ausbeute an Photoelektronen/Quant bei allen untersuchten Metallen rasch mit der Lichtfrequenz an. Bei der Hg-Resonanzlinie wurden bei den bisher empfindlichsten Zählern (*Zn* und *Cd*) Ausbeuten von $10^{-5}$ bis $10^{-6}$ El/Qu gemessen. Mit dem Zählrohr sind überraschend kleine Lichtintensitäten noch nachweisbar. So gibt Rajewsky an, daß er mit einem Kadmiumzähler bei 265 m$\mu$ $9 \cdot 10^{-11}$ Erg/cm² noch eben nachweisen konnte. Diese Empfindlichkeit ist um mehrere Zehnerpotenzen größer als die der üblichen Photozellen. Trotz der großen Fortschritte auf dem Gebiet der Zählrohrtechnik, sowohl in der Herstellung zuverlässiger Zählrohre als auch hinsichtlich der Registriermethoden, sind in den letzten Jahren in Deutschland nur vereinzelt Versuche zu einer Weiterentwicklung der UV-Zähler gemacht worden[3]). So ist z. B. bisher nicht untersucht worden, ob die Füllgase mit Dampfzusatz, auf denen gerade die Möglichkeit der Verwendung von Zählrohren in der Röntgenmeßtechnik beruht, auch bei UV-Zählern verwendet werden können, oder ob durch den Dampfzusatz etwa eine entscheidende Verringerung der photoelektrischen Empfindlichkeit der Kathodenschichten hervorgerufen wird.

Aufgabe der begonnenen Untersuchungen ist, ein möglichst einfaches und technisch brauchbares Zählrohr für das UV-Gebiet zu bauen, wenn möglich unter Verwendung der Vorteile des Trostschen Zählrohrs mit Dampfzusatz[4]). Gleichzeitig soll versucht werden, die Empfindlichkeit der Zähler durch Verwendung geeigneter Schichten und Füllgase zu steigern. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, insbesondere waren solche zur Herstellung noch empfindlicherer Schichten und an anderen Metallen vorbereitet, sie erfahren aber durch äußere Gründe eine einschneidende Unterbrechung, so daß uns gestattet sei, die Resultate unserer bisherigen Untersuchungen bekanntzugeben.

### Aufbau des Zählrohres

Es wurde von vornherein angestrebt, das Versuchszählrohr so aufzubauen, daß es rasch zusammengebaut und daß Gasfüllung und Schichten rasch ausgewechselt werden konnten. Der Aufbau ist aus Fig. 1 ersichtlich.

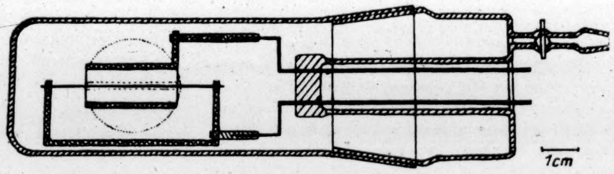



Fig. 1. Zählrohraufbau.

Das eigentliche Zählrohr von 30 mm Länge und 10 mm ⌀ war der Länge nach aufgeschlitzt. Es war mittels eines festgeschraubten Stiftes auf die eine Durchführung eines Quetschfußes montiert. Die zweite Durchführung trug in einem Metallrähmchen den Zähldraht (Wolfram oder Stahl, 0,1 mm). Der Quetschfuß mit dem Zählrohr war in ein Glasrohr mit aufgesetztem Schliff eingeschmolzen. Auf ein seitlich angesetztes Glasrohr wurde ein Quarzfenster aufgekittet. Einige Zähler wurden ohne Schliff und Kittstelle abgeschmolzen, wobei statt des Quarzfensters ein UV-durchlässiges Glas angeschmolzen war. Die Schichten wurden im Vakuum auf den Zählermantel aufgedampft und der Zähler dann nach Lufteinlaß in kurzer Zeit montiert. Als Unterlage für die aufgedampften Schichten wurde Messing benutzt, das selbst nur eine geringe Empfindlichkeit im UV aufweist.

### Die Füllgase

Als Füllgas wurde außer der Mischung Alkohol und Argon häufig Methylal benutzt, das nach Trost[5]) größere Stromstöße als die erstgenannte Mischung liefert. Es seien im Anschluß einige Versuche erwähnt, die zum Ziele hatten, weitere geeignete Gasfüllungen zu finden. Zähler der oben beschriebenen Dimensionen erfordern für die genannten Füllungen Betriebsspannungen

1) B. Rajewsky, Physik. Zeitschr. **32**, 121, 1931; Ann. d. Phys. **20**, 13, 1934.

2) K. H. Kreuchen, Zeitschr. f. Phys. **94**, 549, 1935, und **97**, 625, 1936.

3) W. Pupke, Zeitschr. f. techn. Phys. **18**, 326, 1937; R. Tzschaschel, Jenaer Diss. 1938; K. O. Kiepenheuer, Zeitschr. f. Phys. **107**, 145, 1935.

4) A. Trost, Zeitschr. f. Phys. **105**, 399, 1937.

5) A. Trost, Die Entwicklung des Zählrohrs zum werkstattgerechten Prüfgerät, Berlin 1940, VDI-Verlag.

von 1100—1300 Volt. Man wird nun bei einem technischen Gerät immer versuchen, die Betriebsspannungen klein zu halten. Es muß dabei aber

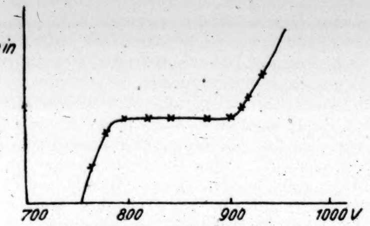



Fig. 2. Zählrohrcharakteristik.

immer noch ein ausreichender Zählbereich und bei konstanter Spannung eine konstante Stoßgröße vorhanden sein. Gute Erfolge wurden mit Füllungen aus 10 Torr Methylal und 50 bis 60 Torr $H_2$ erzielt. Die Zählspannungen liegen bei 800—900 Volt, der Zählbereich beträgt 50 bis 100 V (Fig. 2). Die Stoßgröße wurde mit dem Kathodenstrahloszillographen kontrolliert. Sie ist bei konstanter Spannung ebenfalls konstant. In Fig. 3 ist die Abhängigkeit der Anfangsspannung vom Gesamtdruck bei verschiedenen Zusätzen Methylal zu Wasserstoff sowie die Kurve für reines Methylal aufgetragen. Die Zähler mit Wasserstofffüllung haben allerdings den Nachteil, daß ihr Nutzeffekt bei den hier verwendeten Drucken etwa 30 Proz. geringer ist als der von Zählern mit Argonfüllung[6]). Im Verlauf der Versuche wurde mehrfach beobachtet, daß Zähler bei anderen Füllungen mit höheren Zählspannungen Neigung zu Instabilitäten zeigten, die bei Beibehaltung aller anderen Faktoren verschwanden, wenn der Zähler mit der genannten Füllung und

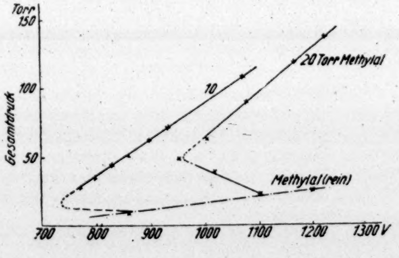



Fig. 3. Abhängigkeit der Einsatzspannung vom Gesamtdruck bei verschiedenen Zusätzen Methylal zu Wasserstoff.

6) Vgl. hierzu auch G. W. Holzwarth, Tübinger Diss. 1934.

der niedrigeren Zählspannung betrieben wurde. Die weiteren Messungen wurden deswegen mit dieser Füllung durchgeführt. Der Nulleffekt betrug bei den genannten Zählrohrdimensionen und Füllgasen 15—25 St/min.

### Das Registriergerät

Die Verwendung von Füllgasen mit Dampfzusatz ermöglicht, wie Trost[7]) zeigte, eine einfache Registrierung der Zählrohrstöße. Es genügt eine einstufige Verstärkung und eine Tyratronstufe zum Betrieb eines Zählwerkes oder Lautsprechers. Die uns zur Verfügung stehenden Zählwerke waren aber nur bis zu einigen St/sec zuverlässig und ohne größere Korrekturen brauchbar. Für größere Intensitäten wurde ein Stromtor gebaut, auf dessen Vorteile zu genaueren Messungen Trost[7]) aufmerksam gemacht hat. Statt der einzelnen Stöße wird ein der Stoßzahl/Zeiteinheit proportionaler Strom angezeigt.

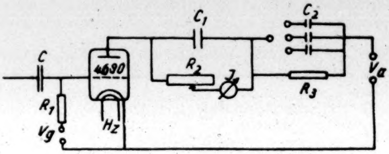



Fig. 4. Stromtorschaltung. $C = 0{,}001\ \mu F$, $C_1 = 3000\ \mu F$, $C_2 = 0{,}25\ \mu F$, bzw. $0{,}05\ \mu F$, bzw. $0{,}01\ \mu F$, $R_1 = 70\ k\Omega$, $R_2 = 5\ k\Omega$, $R_3 = 15\ k\Omega$, $J$ Mavometer.

Da diese Anzeigemethode von etwa 1 St/sec bis zu mehreren 100 St/sec gut brauchbar ist, ist sie besonders für technische Messungen geeignet. Die Schaltung zeigt Fig. 4.

Der Strom durch das Instrument $I$ ist bei konstanter Stoßgröße und -form am Gitter

$$I = \frac{n \cdot C_2 (V_a - V_0)}{n \cdot R_2 C_2 + 1 + \frac{C_2}{C_1}},$$

also für nicht zu große Stoßzahlen $n$: $I = n \cdot C_2 (V_a - V_0)$. ($V_0$ = Spannung, auf die die Anode des Thyratrons während des Stoßes absinkt.) In der Praxis ergeben sich Abweichungen vom theoretisch erwarteten Strom. Da diese von der Größe der Entladungsstöße, also auch von $C_2$ abhängen, ist es zweckmäßig, mit jeder Kapazität $C_2$ eine Eichung mit einer bekannten Teilchenzahl, z. B. eines schwachen Radiumpräparates, zu machen. Bei unseren Messungen entsprach bei $C_2 = 0{,}05\ \mu F$ eine Intensität von

7) Trost, a. a. O.

50 St/sec einem Strom von 0,6 mA. Das Gerät ermöglicht auch eine einfache Aufzeichnung von Zählkurven (z. B. Abklingkurven radioaktiver Präparate) mit einem mA-Schreiber.

**Ergebnisse**

Es wurden zunächst einige Vorversuche unternommen mit Schichten von *Ni*, *Cd*, *Zn*, deren UV-Empfindlichkeit bereits bekannt war. Die Versuche zeigten, daß die Verwendung der Füllgase mit Dampfzusatz die erwarteten Vorteile mit sich brachte und dabei die photoelektrische Empfindlichkeit der Kathodenschichten zumindest größenordnungsmäßig erhalten blieb.

Die Zähler der beschriebenen Bauart zeigten fast ausnahmslos solche Eigenschaften, sie als technisches Meßgerät brauchbar erscheinen zu lassen. Der Nulleffekt der einzelnen Zähler wechselte nur innerhalb noch zulässiger Grenzen und blieb während der Verwendungszeit konstant. Über eine zeitweise Steigerung des Nulleffektes ist bereits berichtet worden[8]). Der Zählbereich war bei allen Zählern ausreichend groß und zeigte kaum einen merklichen Anstieg mit der Spannung, obwohl der Zähldraht nicht besonders zentriert wurde. Die Zähler gleicher Dimension und gleicher Füllung zeigten sofort beim ersten Anschalten die erwartete Zählspannung. Der Fülldruck wurde so eingestellt, daß die Zählspannung gerade 900 V betrug, die einem Stabilisator entnommen wurden.

Quantitative Versuche wurden durchgeführt an im Hochvakuum aufgedampften Schichten von *Cd*, *Zn*, *Be*, *Mg*, *Ag*. Während des Aufdampfens hielt eine Öldiffusionspumpe in der Aufdampfapparatur einen Druck von etwa $10^{-4}$ Torr aufrecht. Die Messungen wurden mit der UV-Normallampe[9]) vorgenommen, die in einem Abstande von 3,8 m vom Zählrohr aufgestellt war. Die Absolutmessungen konnten bisher nur an den *Hg*-Linien 313 und 366 m$\mu$ vorgenommen werden. Für die Linie 313 m$\mu$ wurde ein Filtersatz bestehend aus 9 mm Schott-Filterglas *GG* 19 + 4 mm *UG* 1 + 3 mm *UG* 11 eingeschaltet. Die Qualität des Filtersatzes geht aus folgender Tabelle hervor:

Tabelle I

| | | | |
|---|---|---|---|
| Linie | 302 m$\mu$ | 313 m$\mu$ | 334 m$\mu$ |
| Intensität des Normals in 1 m Abstand | 19,9 | 46,7 | 5,1 $\mu$W/cm$^2$ |
| Schwächungsfaktor | $8{,}4 \cdot 10^{-7}$ | $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ |
| Durchgelassene Intensität | $1{,}67 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}07 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}21 \cdot 10^{-5}$ $\mu$W/cm$^2$ |

Da diese Intensität zur Messung noch zu groß war, wurden Blenden in den Strahlengang eingeschaltet, so daß nur etwa 1 mm$^2$ der Kathodenoberfläche bestrahlt wurde.

Zur Ausfilterung der Linie 366 m$\mu$ standen Schwarzglasfilter (9 mm) von Heraeus zur Verfügung. Die Gesamtschwächung wurde zu etwa $1{,}36 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Die Ausfilterung der Linie und Abtrennung der Nachbarlinien war zwar zahlenmäßig nicht genau bekannt, der dadurch bedingte Fehler war aber sicher kleiner als 10 Proz. Relativmessungen wurden im Anschluß an die Absolutmessungen mit einem Quarzmonochromator vorgenommen.

### 1. Kadmium

Kadmium wurde im Vakuum aufgedampft, dabei entstanden mattgraue Schichten. Der Schwellenwert der photoelektrischen Empfindlichkeit liegt, wie auch Kreuchen[10]) feststellte, bei den im Zählrohr vorliegenden Verhältnissen im UV noch beträchtlich oberhalb 313 m$\mu$. Die Ausbeute steigt nach dem kurzwelligen UV hin rasch an.

### 2. Zink

Die Empfindlichkeit aufgedampfter Zinkschichten war bei uns durchweg etwas höher als die der *Cd*-Schichten. Der Schwellenwert lag ebenfalls im UV weit oberhalb 313 m$\mu$. Nach dem Aussehen der Schichten konnte man schließen, daß beim Aufdampfen von *Zn* im Hochvakuum ($10^{-4}$ Torr) durch den noch restlich vorhandenen Sauerstoff eine oberflächliche *Zn*-Oxydhaut entsteht. Ähnliche Beobachtungen machten auch Stahl und Wagener[11]), die die Struktur solcher Oberflächen mittels Elektroneninterferenzen untersuchten. Eine Verbesserung der Empfindlichkeit wurde durch Aufdampfen in einer Argonatmosphäre (einige Torr) erzielt. Diese Werte sind in Tabelle II eingetragen.

### 3. Beryllium

*Be*, im Tantalschiffchen im Hochvakuum verdampft, ergab dunkle, fast schwarz erscheinende Schichten. Bekanntlich besitzt *Be* eine starke Affinität zu $O_2$[12]), so daß sehr wahrscheinlich alle Schichten eine oberflächliche Oxydhaut trugen, deren Beschaffenheit und Stärke wie im

8) K. H. Lauterjung und H. F. Neuert, Zeitschrift f. Phys., im Druck.

9) Nach Krefft, Rößler und Rüttenauer, Hersteller Osram, Berlin O 17.

10) Kreuchen, a. a. O.

11) Stahl und Wagener, Verh. d. Physik. Ges. **23** (Nr. 2), 82, 1942.

12) Vgl. z. B. Espe und Knoll, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, S. 79.

Falle des *Zn* von den momentanen Vakuumverhältnissen abhingen. Durch weiteres Aufdampfen entstandene dickere Schichten zeigten eine höhere photoelektrische Empfindlichkeit, diese ist in Tabelle II eingesetzt. Dieser Befund steht im Einklang mit Beobachtungen von Stahl und Wagener an aufgedampften *Be*-Schichten, nach denen dünnere Schichten bei Untersuchung mit Elektroneninterferenzen das Oxyddiagramm und erst dickere Schichten allmählich das Beugungsdiagramm des Metalls zeigten.

### 4. Magnesium

Die im UV empfindlichsten Zähler wurden durch Aufdampfen von *Mg* erzielt. Bei $10^{-4}$ Torr aufgedampfte Schichten zeigten eine bläulich metallisch, häufig aber auch hellgraue, zum Teil milchig erscheinende Oberfläche. Es schien nicht möglich, mit den aufgewandten Mitteln oxydfreie Schichten herzustellen. Stahl und Wagener geben an, daß überhaupt alle im Hochvakuum aufgedampften *Mg*-Schichten das Oxyddiagramm zeigten. Die spektrale Ausbeute war bei den offensichtlich stärker oxydierten Schichten geringer als der durchschnittlich erhaltene Wert. Der Schwellenwert liegt bei etwa 450 m$\mu$. Die Ausbeute steigt nach dem Kurzwelligen hin rasch an.

Eine beträchtliche Steigerung der Empfindlichkeit wurde wieder durch Aufdampfen in einer Argonatmosphäre erzielt. Allerdings erschienen auch diese Schichten noch nicht oxydfrei. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle II eingetragen[13]).

### 5. Silber

Aufgedampfte *Ag*-Schichten zeigten eine gute Empfindlichkeit nur für kurzwelliges UV. Die Empfindlichkeit für 254 m$\mu$ konnte relativ zu den *Mg*- und *Zn*-Schichten mit einer *Hg*-Niederdrucklampe gemessen werden, die praktisch nur die Linie 254 m$\mu$ emittiert[14]). *Ag* hat von den bisher untersuchten Metallen den niedrigsten Schwellenwert.

Die in der Tabelle II zusammengestellten Meßergebnisse sind für die als Absolutwerte bezeichneten Resultate Durchschnittswerte für eine größere Zahl von Schichten; die Einzelwerte schwanken dabei um $\pm$ 30 Proz. um den angegebenen Wert. Die Relativwerte sind mit

Tabelle II

| | $\lambda$ | El/Qu | |
|---|---|---|---|
| *Mg* ...... | 248 m$\mu$ | 1,8 $\cdot 10^{-4}$ | rel |
| | 254 m$\mu$ | ~ 1,66 $\cdot 10^{-4}$ | rel |
| | 266 m$\mu$ | 1,0 $\cdot 10^{-4}$ | rel |
| | 280 m$\mu$ | 8,0 $\cdot 10^{-5}$ | rel |
| | 302 m$\mu$ | 5,0 $\cdot 10^{-5}$ | rel |
| | 313 m$\mu$ | 4,0 $\cdot 10^{-5}$ | abs |
| | 366 m$\mu$ | 4,0 $\cdot 10^{-7}$ | abs |
| *Zn* ....... | 254 m$\mu$ | ~ 2,5 $\cdot 10^{-5}$ | rel |
| | 313 m$\mu$ | 5,0 $\cdot 10^{-7}$ | abs |
| *Cd* ....... | 254 m$\mu$ | ~ 1,5 $\cdot 10^{-5}$ | rel |
| | 313 m$\mu$ | 2,0 $\cdot 10^{-7}$ | abs |
| *Be* ....... | 254 m$\mu$ | ~ 1,0 $\cdot 10^{-5}$ | rel |
| | 266 m$\mu$ | 6,0 $\cdot 10^{-6}$ | rel |
| | 280 m$\mu$ | 2,5 $\cdot 10^{-6}$ | rel |
| | 302 m$\mu$ | 7,7 $\cdot 10^{-7}$ | rel |
| | 313 m$\mu$ | 1,25 $\cdot 10^{-7}$ | abs |
| *Ag* ....... | 248 m$\mu$ | 4,8 $\cdot 10^{-5}$ | rel |
| | 254 m$\mu$ | ~ 1,7 $\cdot 10^{-5}$ | rel zu *Mg* |
| | 266 m$\mu$ | 5,0 $\cdot 10^{-6}$ | rel |
| | 280 m$\mu$ | 1,0 $\cdot 10^{-6}$ | rel |
| | 302 m$\mu$ | 7,0 $\cdot 10^{-8}$ | rel |
| | 313 m$\mu$ | 8,0 $\cdot 10^{-9}$ | abs |

dem Monochromator oder aus Vergleichsmessungen mit den am eingehendsten untersuchten *Mg*-Schichten erhalten und bergen dementsprechend eine beträchtliche Unsicherheit in sich. Die Werte bei *Zn* und *Cd* sind in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen von Kreuchen, bzw. Rajewsky. Die Quantenausbeute der anderen Elemente ist von Schulze[15]) an im Hochvakuum sorgfältig aufgedampften und entgasten Schichten mit einer Hochvakuumphotozellenanordnung gemessen worden. Vergleicht man hiermit die hier gefundenen Resultate, so findet man eine gute Übereinstimmung im Verlauf der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge. Dagegen liegen die absoluten Quantenausbeuten im UV bei Schulze um etwa 2 Zehnerpotenzen höher. Nun ist bisher nicht untersucht worden, welche Empfindlichkeiten bei Dauerbetrieb mit Zählrohren erreicht werden können, verglichen mit den im Hochvakuum erzielten Ausbeuten. Es sind auch bisher keine größeren Quantenausbeuten als die hier gefundenen gemessen worden. Auch Versuche amerikanischer Autoren, die hohe Ausbeute im Vakuum hergestellter und ausgemessener Schichten (z. B. destillierter *Mg*-Schichten mit einer Ausbeute von $10^{-2}$ El/Qu bei 254 m$\mu$) auch in Zählrohranordnungen zu erreichen, zeitigten keinen Erfolg[16]). Man muß also wohl annehmen, daß alle bisher in Zählrohren gebräuchlichen Füllgase die

13) Anmerkung bei der Korrektur: Neuere, gemeinsam mit Herrn cand. phys. Böll hergestellte *Mg*-Schichten zeigten, obgleich sie ebenfalls unter Luftzutritt eingebaut wurden, im Durchschnitt noch 2—3mal größere Empfindlichkeiten als die in Argon aufgedampften Schichten.

14) Für die Überlassung derselben sind wir Herrn Dr. Lompe, Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, zu Dank verpflichtet.

15) R. Schulze, Zeitschr. f. Phys. **92**, 212, 1934.

16) S. W. Barnes und L. A. Du Bridge, Phys. Rev. **49**, 409, 1936.

Oberfläche der Schichten so stark beeinflussen, daß die Quantenausbeute in dem gefundenen Maße herabgesetzt wird[17]). Man muß sich dabei vergegenwärtigen, daß man es in Zählrohren immer mit nicht entgasten, vielmehr mit gasbeladenen Oberflächen zu tun hat. Es können also Zufälligkeiten in der Herstellung der Schichten für die Empfindlichkeit ausschlaggebend sein. Es ist damit auch verständlich, daß die in Argon hergestellten *Zn*- und *Mg*-Schichten eine größere Empfindlichkeit zeigten. Das Ausmaß der Oxydation war hier vermutlich geringer. Daneben ist aber auch ein Einfluß der kristallinen Struktur der aufgedampften Schichten wahrscheinlich. Möglicherweise besitzen die in einer Edelgasatmosphäre gewachsenen Kristallite eine größere wirkliche Oberfläche. Trotz der geringeren Ausbeute bleibt die Überlegenheit der Zählrohre gegenüber Hochvakuumphotozellenanordnungen bei kleinen Lichtintensitäten bestehen. Mit empfindlichen Instrumenten sind Photozellenströme von $10^{-15}$ Coul/s, entsprechend 6000 El/s, noch meßbar. Mit Zählrohren lassen sich aber bequem noch mindestens 2 Photoelektronen/min nachweisen. Nimmt man nach obigem an, daß die Quantenausbeute im UV bei Zählrohren etwa $^1/_{100}$ der von Hochvakuumphotozellen sei, so sind mit dem Zählrohr noch immer etwa 1800mal kleinere Strahlungsintensitäten nachweisbar.

### Zählrohraufbau ohne Luftzutritt

Um zu entscheiden, ob durch den Luftzutritt während der Zeit der Montage des Zählers ein störender Gasbelag oder eine merkliche zusätzliche Oxydation entsteht, wurden Versuche mit einem Zähler unternommen, in den die Aufdampfvorrichtung mit eingebaut ist, so daß der Zähler ohne Luftzutritt in Betrieb genommen werden kann. Der Zähler ist wieder in einem weiten Glasrohr mit Schliff untergebracht. Vgl. Fig. 5. Längs des Zähldrahtes ist, durch ein Röhrchen geführt, die Aufdampfvorrichtung verschiebbar. Sie kann nach dem Aufdampfen durch Kippen des Geräts aus dem eigentlichen Zählrohr herausgleiten. Durch einen Schlitz in der Zählrohrwand kann wieder durch ein seitlich angebrachtes Quarzfenster Licht in den Zähler eingestrahlt werden. Es wurden mit diesem Gerät insbesondere eine Reihe von *Mg*-Schichten hergestellt,

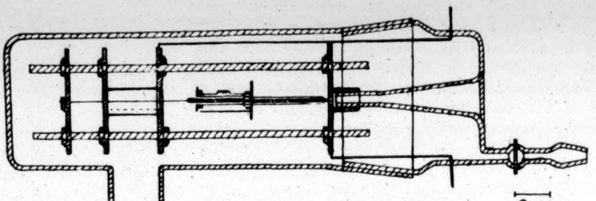



Fig. 5. Zählrohr mit eingebauter Aufdampfvorrichtung.

die aber keine wesentliche Steigerung der oben erwähnten Empfindlichkeit zeigten. Der Zusammenbau unter Luftzutritt wirkt sich also nicht nachteilig aus, sofern er genügend rasch erfolgt. Die Oxydation scheint bereits während des Aufdampfens vor sich zu gehen. Längeres Liegen an Luft setzte allerdings die Empfindlichkeit der Schichten weiter herab bis auf einen Endwert, der offenbar dem *Mg*-Oxyd zukommt. Diese lag bei der Linie 313 mμ bei etwa $^1/_{10}$ des oben genannten Mittelwertes.

### Zusammenfassung

Unter Verwendung von Füllgasen mit Dampfzusatz (Methylal + Wasserstoff oder Alkohol + Argon) lassen sich betriebssichere und handliche Zählrohre für das UV-Gebiet herstellen. Sie erfüllen hinsichtlich Dunkelstoßzahl, Zählbereich und lichtelektrischer Ausbeute die Anforderungen, die man an Zählrohre stellen muß, wenn man sie an Stelle normaler Photozellen verwenden will. Ein einstufiger Verstärker mit Stromtor (Direktstromanzeige) stellt für Stoßzahlen von 1 bis einigen hundert St/sec ein technisch brauchbares Registriergerät dar. Die für UV empfindlichsten Schichten werden durch Aufdampfen von Magnesium in einer Argonatmosphäre auf den Zählrohrmantel gewonnen. Ihr Schwellenwert liegt bei 450 mμ. Die erreichte Ausbeute für 248 mμ beträgt etwa $2 \cdot 10^{-4}$ El/Qu. Für Messungen im kurzwelligen UV ist Silber besonders geeignet.

Köln, Juli 1943.

*(Eingegangen 5. August 1943)*

17) Vgl. auch W. D. Claus und A. Hollaender, Phys. Rev. **49**, 409, 1936.

# Steigerung der Empfindlichkeit thermischer Empfänger bei tiefen Temperaturen

Von L. Bewilogua

Zusammenfassung: Kühlt man thermische Empfänger auf tiefe Temperaturen ab, ergibt sich infolge des Abfalls der spezifischen Wärmen eine erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit. Mit Thermoelement-Umformern (Heizer Konstantan, Thermokombination *Ag*-Legierung/*Au*-Legierung) konnte bei etwa 20° K eine Vergrößerung der Übertemperatur um den Faktor 32, des Ausschlags um den Faktor 12 erzielt werden, bei 10° K um den Faktor 250 bzw. 40. Es wird beschrieben, daß diese Steigerung ohne allzu großen Aufwand in jedem Laboratorium erreicht werden kann. Verbesserungsmöglichkeiten werden erörtert.

Es wurde bereits an anderer Stelle berichtet (1), daß thermische Strahlungsempfänger erheblich empfindlicher werden, wenn man sie auf so tiefe Temperaturen abkühlt, daß die spezifische Wärme des Empfängersystems bereits wesentlich abgefallen ist. Es wurde ein Faktor 8 im Ausschlag erzielt, wenn bei etwa 20° K (flüssiger Wasserstoff am Siedepunkt) gearbeitet wird.

In § 1 sollen die Grundlagen noch einmal kurz skizziert werden, § 2 bringt technische Einzelbemerkungen zum Arbeiten mit flüssigem Wasserstoff, § 3 enthält nähere Angaben über die Versuche, § 4 Fehlerbetrachtungen, in § 5 werden die erzielten Verstärkungsfaktoren angegeben und diskutiert, § 6 gibt Vorschläge für Verbesserungsmöglichkeiten.

## § 1. Grundlagen

Wird von einem thermischen Empfänger der spezifischen Wärme $c$ (wattsec/grad) von der pro Zeiteinheit (sec) auftreffenden Energie $E$ (watt) der Bruchteil $\alpha$ absorbiert, so bewirkt das eine Übertemperatur $\Delta T$ (grad), deren Absolutbetrag außerdem von dem Energieverlust pro Zeiteinheit, für $\Delta T = 1°$, W (watt/grad) abhängt. Für kleine $\Delta T$ sind die Verluste diesem proportional, dann gilt:

$$\Delta T = \frac{\alpha \cdot E}{W}.$$

Die Zeit $t$ (sec), in der ein vorgegebener Bruchteil ($n$/100) dieser Übertemperatur erreicht wird, ist, wenn der zeitliche Verlauf der Aufwärmung durch eine Exponentialfunktion darstellbar ist, gegeben durch:

$$t = \frac{c}{W} \ln \frac{100}{100 - n}$$

Sollen — was praktisch oft gefordert wird — 90 Proz. des Endwertes erreicht sein, hat die Konstante den Wert 2,30.

Wesentlich für die Beurteilung der Empfindlichkeit ist die Größe $\Delta T/t = D \cdot E/c$, wo die für einen Empfänger gegebenen Größen $\alpha$, $F$ und das vorgegebene $\ln \frac{100}{100 - n}$ in eine Konstante $D$ zusammengefaßt sind.

Man ersieht aus dieser Formulierung sofort, daß Verringerung von $W$ allein keine echte Empfindlichkeitssteigerung ergibt; die größeren Ausschläge müssen durch eine längere Einstellzeit erkauft werden[1]).

Für die Anwendungen muß noch eine weitere Größe betrachtet werden, die Temperaturempfindlichkeit des Anzeigers. Beim Thermoelement ist das die differentiale Thermokraft $\varepsilon(T)$ ($\mu V$/grad), beim Bolometer der Widerstandstemperaturkoeffizient $\alpha(T)$ (1/grad). Z. B. für Thermoelementempfänger gilt dann für den erzielbaren Ausschlag $\Delta$ (in $\mu V$)

$$\Delta/t = D \cdot E \frac{\varepsilon(T)}{c(T)}.$$

Ist also die Aufgabe gestellt, die Empfänger zu verbessern, so muß $\varepsilon$ möglichst groß, $c$ möglichst klein gemacht werden.

Bei vorgegebener Temperatur bleibt nur Verkleinerung der Empfängermasse und damit auch der spezifischen Wärme, bzw. Aufsuchen einer neuen Thermokombination.

Läßt man aber Änderung der Temperatur zu, so kann $c(T)$ beliebig verkleinert werden, wenn man nur zu Temperaturen $T < 0{,}2\,\Theta$ übergeht ($\Theta$ charakteristische Temperatur nach Debye). Für die meisten Metalle liegt $\Theta$ zwischen 80 und 300° K; d. h. bei Temperaturen, die mit flüssigem Wasserstoff erreichbar sind (10—20° K), sind die spezifischen Wärmen genügend klein geworden [Größenordnung 1/100 des Wertes bei ZT. (Zimmertemperatur)]. Glücklicherweise ist der Abfall der Thermokräfte in der Regel weniger steil (Größenordnung $^1/_4$ bis $^1/_{10}$ des Wertes bei ZT.), so daß $\left(\frac{\varepsilon}{c}\right)_T \Big/ \left(\frac{\varepsilon}{c}\right)_{ZT.}$ beträchtlich über 1 bleibt, $\Delta/t$ also erheblich vergrößert wird. Es kann je nach den Umständen bei gleichem $\Delta T$ eine schnellere Einstellung erzielt oder bei gleichem $t$ ein größerer Ausschlag erreicht werden, oder beide Größen können sich ändern.

Die Güte eines Empfängers kann allerdings nur dann durch Angabe von Ausschlaggröße und Meßzeit allein charakterisiert werden, wenn der Ausschlag in Vielfachen der Störamplitude $\delta(T)$ angegeben wird [vgl. dazu z. B. Czerny (3) und die Zusammenfassung (4)]. Für unser Problem

1) Vgl. in diesem Zusammenhang die Bemerkungen zu Cartwrights Versuchen bei flüssiger Luft (2) in Anmerkung 12.

ist demnach das Verhalten der Größe $\delta_T/\delta_{ZT}$. von erheblicher Bedeutung. Bei unseren Versuchen ergab sie sich stets zu $\leq 1$, d. h. der Übergang zu tiefen Temperaturen bedingt keine zusätzlichen Unsicherheiten (vgl. auch §§ 2 und 3). $\delta$ könnte unter Umständen durch ungeeignete Versuchsbedingungen bedingt sein (in unserem Fall z. B. schlechte Konstanz der Temperaturbäder, Einfluß der Füllhöhe der Bäder usw.); unabhängig von der Wahl der Versuchsanordnung ergibt sich aber aus prinzipiellen Gründen eine ununterschreitbare Störamplitude und damit eine Höchstempfindlichkeit. Diese Grenzempfindlichkeit ist in der Literatur vielfach behandelt worden (3, 4), zuletzt besonders eingehend von Dahlke und Hettner (5). Die Störamplitude ist bedingt durch:

1. die von der Brownschen Bewegung des beweglichen Systems des Meßinstrumentes bedingten mechanischen Schwankungen. Diese bewirken, daß jede dem System zugeführte Energie nur mit einem mittleren Fehler der Größenordnung $kT$ bestimmt werden kann.
2. die Energie- und Temperaturschwankungen des Empfängersystems.

Überwiegt 1., so bleibt beim Übergang des Empfängersystems zu tiefen Temperaturen die Störamplitude ungeändert, d. h. der ganze Gewinn an Ausschlag ist als Empfindlichkeitssteigerung anzusehen[2]). Überwiegt 2., ergibt sich nach den Formeln von Dahlke und Hettner eine mittlere Energieschwankung $\gamma_0 = \sqrt{c \cdot k \cdot T^2}$. Da auch $c$ stark mit $T$ abnimmt, erhält man bei tiefen Temperaturen eine beträchtliche Verkleinerung von $\gamma_0$. Der ganze Faktor wird allerdings nicht immer auszunützen sein, da dann eventuell die Größe von 1. unterschritten wird.

Da stets Wärmeabgabe (Leitung durch die Enden, Abstrahlung, Thermostrom usw.) auftritt, ist es nötig, noch die Meßdauer $t_M$ in die Betrachtungen einzubeziehen. Dahlke und Hettner führen deshalb den Begriff der Leistungsfähigkeit $L$ einer Meßanordnung ein; ist $S$ der Energiestrom, so gilt:

$$L = \frac{1}{S} \cdot \frac{1}{\sqrt{t_M}} \cdot \frac{\text{Meßausschlag}}{\text{Schwankungsausschlag}}.$$

Für die größtmögliche Leistungsfähigkeit erhalten sie unter gewissen Voraussetzungen den Ausdruck: $L_{\text{opt}} = \frac{1}{T \cdot \sqrt{2\,k\lambda}}$, wo $\lambda$ das Wärmeabgabevermögen bedeutet.

Für geeignete Substanzen ist danach beim Übergang zu tiefen Temperaturen ein großer Gewinn zu erwarten (vgl. Diskussion in § 6).

## § 2. Technische Bemerkungen zum Arbeiten mit flüssigem Wasserstoff[3])

Die Verwendung von flüssigem Wasserstoff im Laboratorium ist kaum schwieriger als die von flüssiger Luft; es ist nur notwendig, die Dewargefäße[4]) zu verschließen und unter einem leichten Überdruck (einige Millimeter Wassersäule genügen!) zu halten und beim Füllen den Wasserstoff einzusaugen, nicht hereinzudrücken. Damit wird einmal der Austritt größerer Mengen gasförmigen Wasserstoffes in den Raum vermieden (Explosionsgefahr!), und dann ist unmöglich gemacht, daß Luft eindringt, kondensiert und dabei den Wasserstoff (verhältnismäßig geringe Verdampfungswärme!) rasch verbraucht. Außerdem würde schon eine geringe Menge kondensierter Luft als Schwebekörperchen starke Trübung hervorrufen. Dies wird in ausreichendem Maße durch eine Metallkappe (mit Stutzen für Heber und Abpumpleitung) erreicht, die mit einer Gummimanschette an das Glasgefäß angepreßt wird. Die Füllhöhe kann man durch Schwimmer oder bei Glasgefäßen direkt durch einen schmalen Sichtstreifen in der Versilberung kontrollieren.

Die niedrige Verdampfungswärme des flüssigen Wasserstoffs (1 l verdampft bei Zufuhr von 6600 cal, bzw. 7,7 wh; für Sauerstoff gilt entsprechend 56000 cal, bzw. 65 wh) zwingt dazu, die Wärmezufuhr zum Gefäß auf das äußerste zu beschränken. Deshalb wird man in der Regel den $H_2$-Behälter in ein Gefäß mit flüssigem Stickstoff setzen und damit die im allgemeinen überwiegende Wärmezufuhr durch Strahlung beträchtlich verringern ($T^4$-Gesetz!). Verwendet man statt der normalen Dewargefäße (mit Kappe) solche mit langem (nichtdoppelwandigem) Hals (etwa der Art, wie in der Figur angegeben), dann ist die für die Wärmeleitung im Glas maßgebliche

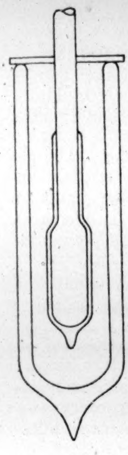
2) Kühlt man auch das Galvanometer auf tiefe Temperaturen ab, vermindert sich seine Störamplitude im Verhältnis der absoluten Temperaturen; es könnte also im vorliegenden Fall durch Kühlung des Galvanometers eine weitere Empfindlichkeitssteigerung erreicht werden; bei Abkühlung auf etwa 80° K etwa ein Faktor 3,5, falls dann nicht schon 2. zu überwiegen beginnt.

3) Dieser Abschnitt wurde speziell für Benutzer von Thermoempfängern, die keine Tieftemperaturerfahrungen haben, eingefügt; er enthält also viel Bekanntes. Für Einzelheiten sei auf die zusammenfassende Literatur verwiesen (9, 10).

4) Zweckmäßig sind versilberte Glasgefäße mit schmalem Sichtstreifen. Hartgläser sind zuweilen etwas durchlässig für $H_2$-Gas, so daß der Vakuummantel allmählich wärmeleitend wird. Bei Jenaer Geräteglas, das sich bei $H_2$-Temperaturen ausgezeichnet bewährt, besteht diese Gefahr nicht. Es ist auch durchaus möglich, die Gefäße aus Metall anzufertigen.

Temperaturdifferenz ebenfalls (auf etwa ein Viertel) verringert, wenn man das Gefäß in Stickstoff stellt.

Strahlung kann beim Durchgang durch die Kühlflüssigkeit Absorption durch Streuung an Gasblasen erleiden; es empfiehlt sich in den Fällen, wo dies stört, den Empfänger so einzubauen, daß die Strahlung durch Öffnungen in gekühlten Metallschirmen eintritt. Die Öffnungen sind mit Platten geeigneter Durchlässigkeit zu verschließen.



Dewargefäß für Arbeiten mit abgepumptem Wasserstoff.

Da alle Gase außer $H_2$, $He$ und $Ne$ bei 20° K verschwindende Dampfdrucke haben, pumpen sich die Vakuummäntel durch Kondensation selbst aus, d. h. die Gefäße beschlagen selbst dann nicht bei Füllung mit flüssigem $H_2$, wenn sie es bei flüssigem $N_2$ tun.

Zum Arbeiten mit Wasserstoff unter vermindertem Druck ist es notwendig, die zum Einfüllen sowieso benötigte Pumpe von genügender Saugleistung zu wählen. Bei der oben beschriebenen Metallkappe kann man mit rotierenden Pumpen von etwa 5 cbm/h Saugleistung ohne Schwierigkeit in einem Gefäß von etwa $^1/_2$ l Inhalt Drucke von einigen Millimetern erreichen und mit einer Druckregelung auch über lange Zeit konstant halten. Für noch tiefere Drucke empfiehlt sich die Anordnung mit Schliffverschluß; das Umgeben des $H_2$-Gefäßes mit flüssigem Stickstoff und ein langer Hals (Figur) sind hier unerläßlich. Man muß auch darauf achten, daß die Glaswände nicht zu dick sind, weil sonst erhebliche Wärmemengen durch Leitung im Glas eingeschleppt werden. Das erreichbare Endvakuum hängt nur von der Saugleistung der Pumpe und der pro Zeiteinheit erzeugten Gasmenge ab (d. h. von der pro Sekunde ins Temperaturbad eingeschleppten Wärmemenge).

Zum Beispiel gelangten bei einem unserer Versuche durch Leitung und Strahlung pro sec etwa $3 \cdot 10^{-2}$ cal ins Bad; diese verdampfen 5 mm³ flüssigen oder festen Wasserstoff; das entspricht etwa 4 cm³ Wasserstoff unter Normalbedingungen oder $4 \cdot \frac{760}{p}$ cm³ unter dem Druck $p$ Torr, diese Menge muß im stationären Zustand gleich der Saugleistung der Pumpe (die bei mm-Drucken in der Regel noch nicht abfällt!) sein. D. h. bei 10 cbm/h oder etwa 3 l/sec ergibt sich ein Enddruck von etwa 1 mm (etwa 10° K); mit 2 cbm/h oder etwa 0,5 l/sec erreicht man etwa 6 mm (etwa 11° K). Wollte man noch tiefer herunterkommen, so müßten erheblich größere Saugleistungen zur Verfügung stehen oder die Wärmeverluste entsprechend verkleinert werden.

Man kann durch eine Zusatzheizung eine Wärmemenge zuführen, die beträchtlich größer ist als die durch Leitung und Strahlung bedingte. Auf diese Weise wird man von zufälligen Schwankungen dieser Größen, wie sie z. B. durch verschiedene Füllhöhen des Wasserstoffes hervorgerufen werden können, weitgehend frei. Man könnte sogar über ein auf den gewünschten Dampfdruck ansprechendes Relais eine Regulierung dieser Zusatzheizung vorsehen und ganz konstante Verhältnisse erzielen. Die kleinen, durch die Regelungsbreite bedingten Schwankungen könnten durch entsprechende träge Koppelung zwischen Bad und System unschädlich gemacht werden. Die bei der Messung zugeführte Strahlungsenergie wird stets klein gegen die übrige Wärmezufuhr sein, da man ja Energien von $10^{-6}$ watt oder darüber bequem bei Zimmertemperatur messen kann.

Die Temperaturmessung erfolgt zweckmäßig durch Bestimmung des Dampfdruckes über dem Bad.

## § 3. Versuche

Für das vorliegende Problem war es weniger interessant, besonders empfindliche Empfänger[5] zu bauen, als vielmehr festzustellen, ob und in welchem Umfange eine Empfindlichkeitssteigerung eintritt, wenn die Empfängertemperatur erniedrigt wird. Diese Absicht erfordert eine genaue Messung der zugeführten Energie, d. h., es empfiehlt sich, die Energiezufuhr durch Gleichstrom vorzunehmen. Damit ist die Anordnung eigentlich zwangsläufig als Thermoumformer im Vakuum gegeben, bestehend aus dem Heizer, der Lötperle mit Zuführungen und der Isolationsperle zwischen Heizer und Thermoelement. Dem Heizer wurde ein gemessener Strom zugeführt (mA) und gleichzeitig der Spannungsabfall am Heizer bestimmt (mV); dadurch ergibt sich die Gleichstromheizungsenergie ($\mu w$). Die auftretende Thermospannung [warme Lötstelle etwa in der Mitte des Heizers gegen diesen isoliert; kalte Lötstelle wie bei Thermoumformern üblich die Verbindung zwischen den

5) Betreffs geeigneter Konstruktionen für spezielle Zwecke (Form der Empfängerfläche, Anpassung der Widerstände, Abgleichung der Dimensionen der verschiedenen Drähte nach thermischen und elektrischen Gesichtspunkten, Schwärzung der Empfänger u. ä.) wird auf die Literatur (4) verwiesen. Es sei nur angedeutet, daß die starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen die Verschiedenheit der Empfindlichkeit über die Streifendimensionen [vgl. dazu Theissing (6)] teilweise ausgleichen kann.

Thermodrähten und den dicken Zuführungsdrähten (Durchschmelzungen)] wird als Funktion der Zeit (sec) nach dem Einschalten mit einem Galvanometer gemessen. Überwiegend wurden die Versuche mit einem Instrument von Kipp mit kurzer Einstellzeit (0,2 sec) durchgeführt (Empfindlichkeit etwa $3 \cdot 10^{-8}$ A/mm/m bei 20 $\Omega$ innerem Widerstand, 60 $\Omega$ Grenzwiderstand). Das ganze System war in Glas eingeschmolzen; für die Messungen bei Zimmertemperatur und 78° K lag die Röhre an einer Diffusionspumpe (Vakuum besser als $10^{-6}$ Torr; geprüft, daß keine Abhängigkeit der Ausschläge vom Druck mehr vorhanden ist!), bei 20° K wurde erst eine Meßreihe an der Pumpe durchgeführt, dann abgeschmolzen und erneut gemessen, bei 14° K und 10° K wurde nur mit abgeschmolzener Röhre gemessen.

Die große Zahl untersuchter Typen von Thermoumformern zerfällt in drei Gruppen:

1. Heizer: Platin; Thermokombination: Manganin-Konstantan (Abkürzung: *Mn-Kn*).
2. Heizer: Konstantan; Thermokombination: *Mn-Kn*.
3. Heizer: Konstantan; Thermokombination: Goldlegierung-Silberlegierung.

Die Versuche unter 3. wurden mit besonderer Sorgfalt durchgeführt. Innerhalb der Gruppen waren hauptsächlich Durchmesser und Länge des Heizers, Länge und z. T. Durchmesser der Thermodrähte verschieden, ebenso Art und Größe der Isolationsperle [teilweise Bakelitlack, teilweise Porzellankitt (Zahnzement)]. Bei einigen Versuchen wurden aus Gründen der mechanischen Stabilität Spiralen aus dickerem Draht vorgeschaltet, die in unsere Betrachtungen als Wärmewiderstände eingeführt werden können. Alle diese Verschiedenheiten bedingen eine gewisse Verschiedenheit der Ergebnisse, die nicht immer quantitativ faßbar ist, besonders gilt dies für den Einfluß der Isolierperle, von der weder die Größe noch die spezifische Wärme genau bekannt ist[6]).

Als wichtige Kenngrößen bilden wir $a = \frac{\mu V}{\mu w \cdot t}$, d. h. die bei Zuführung von 1 $\mu w$ erzielte Thermospannung in $\mu V$, umgerechnet für eine Einstellzeit von 1 sec. Von besonderem Interesse ist natürlich der Quotient $A = \frac{a_T}{a_{293}}$ [7]).

Bei tiefsten Temperaturen ist $a_T$ stark von der Belastung abhängig[8]), weil schon bei geringer Übertemperatur $c$ stark angestiegen ist. Für die Verstärkungsfaktoren bei den besonders interessierenden kleinen Leistungsaufnahmen ist also Extrapolation auf $\mu w = 0$ notwendig. Die graphische Extrapolation wurde rechnerisch mit dem Ansatz $b \cdot c =$ konst. kontrolliert (vgl. S. 29).

Durch Division mit $\varepsilon(T)$ [($\mu V/°$), differentiale Thermokraft] ergibt sich eine andere charakteristische Größe aus $a$: $b = a/\varepsilon = \frac{\Delta T}{\mu w \cdot t}$; auch hier ist der Quotient $B = b_T/b_{293}$ aufschlußreicher.

Zur rechnerischen Extrapolation und zur Bestimmung der $b$-Werte ist die Kenntnis der differentialen Thermokräfte erforderlich. Diese wurden mit dem Kompensationsapparat an Differentialthermoelementen gemessen, z. B. eine Lötstelle in flüssigem Wasserstoff unter 760 Torr, die andere in (flüssigem oder festem) $H_2$ unter vermindertem Druck. Dabei wurde besonders auf homogene Temperaturverteilung innerhalb des Bades geachtet.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse für die von uns verwandten Kombinationen angegeben, im Hinblick auf die Diskussion sind auch Relativwerte auf ZT. bezogen aufgenommen.

Borelius, Keesom, Johansson und Linde (7) haben die Thermokräfte einer Reihe von Legierungen untersucht, die bei tiefen Temperaturen gut brauchbar sind. Sie bestimmten dabei die Thermokräfte gegen ihre Normallegierung aus Silber mit 0,37 Atomproz. Gold, für Legierungen von kleinen Zusätzen verschiedener Metalle mit Platin, Kupfer, Gold und Silber.

Tabelle I

Differentiale Thermokräfte

| ° K | 293 | | 78 | | 20 | | 14 | | 10 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\mu V/°$ | Relw. | $\mu V/°$ | Relw. | $\mu V/°$ | Relw. | $\mu V/°$ | Relw. | $\mu V/°$ | Relw. |
| Konstantan/Manganin ........ | 40,0 | 1,00 | 17,0 | 0,43 | 6,5 | 0,16 | 4,5 | 0,11 | 3,2 | 0,08 |
| Goldlegierung/Silberlegierung*). | 45,0 | 1,00 | 31,0 | 0,69 | 17,0 | 0,38 | 11,0 | 0,24 | 7,0 | 0,16 |

*) $Au$ + 0,95 Atomproz. $Co$; $Ag$ + 0,37 Atomproz. $Au$.

6) Die geplante Messung der spezifischen Wärme der Perlensubstanz bei tiefen Temperaturen konnte aus äußeren Gründen nicht mehr durchgeführt werden.

7) Die im Prinzip notwendige Multiplikation mit $\delta_T/\delta_{293}$ kann unterbleiben, da sich diese Größe bei den Versuchen stets zu $\leq 1$ ergab (vgl. § 1).

8) Insbesondere wächst $t$ mit der Belastung, für höhere Belastungen erreicht es von 20° aus den Wert bei 80° K.

Die danach für unsere Temperaturbereiche besonders günstigen Legierungen von *Au* mit *Co* sowie *Cu* mit weniger als 1 Atomproz. *Fe* wurden von Siebert in Hanau hergestellt. *Au* mit 0,95 Atomproz. *Co* erwies sich erwartungsgemäß als sehr gut brauchbar, die *Cu*-Legierungen gaben hingegen erheblich geringere Werte, offenbar sind diese auf Spuren chemischer und physikalischer Unreinheiten besonders empfindlich.

Bei einer Untersuchung der Thermokräfte am Ende der Versuche stellte sich heraus, daß statt der Silberlegierung ebensogut unser Manganin verwandt werden kann. Dies könnte wegen der erheblich schlechteren Wärmeleitung unter Umständen von Interesse sein.

## § 4. Fehlerbetrachtungen

Bei der Frage nach dem möglichen Fehler muß man zwei Dinge streng auseinanderhalten: das Verhalten des Nullpunkts (Schwankungen, Wanderung), das kleine Ausschläge vortäuschen kann, und die Änderung der Empfindlichkeit während der Messung, die falsche Absolutwerte ergibt.

Neben den auch bei ZT. auftretenden Fehlerquellen, für deren Diskussion auf die Literatur verwiesen werden kann [z. B. Theissing (6)], besteht bei tiefen Temperaturen die Möglichkeit, daß Änderungen der Badtemperatur Fehler verursachen. Eine geringfügige Änderung der Badtemperatur[9]), wie sie z. B. durch Luftdruckänderungen hervorgerufen wird, bedingt im allgemeinen keine Verlagerung des Nullpunktes, der Heizer nimmt in der normalen Einstellzeit (etwa 5—50 sec) die neue Nulltemperatur an. Nur bei sehr rasch verlaufenden, großen Änderungen der Temperatur (z. B. Abkühlen von ZT. auf 20° K) treten unter besonders ungünstigen Umständen zusätzlich Thermokräfte auf, die aber nach den ersten Minuten verschwinden. Die Existenz von Strahlung kann also niemals durch Temperaturschwankungen vorgetäuscht werden, vorausgesetzt, daß man nicht unmittelbar nach Abkühlung des Empfängers mißt.

Die Änderung der Empfindlichkeit hingegen ist der Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperaturschwankung bzw. -änderung proportional, etwas verringert durch die gegensinnig verlaufende Änderung der differentialen Thermokraft.

Betrachten wir den Einfluß einer Änderung des Luftdrucks vom Normalwert 760 Torr auf 720 bzw. 800 Torr, so ergibt sich für die von uns verwandten Thermoumformer mit Konstantanheizer und der empfindlichsten Thermokombination, wenn wir nur die spezifische Wärme des Konstantans betrachten (also nach § 5 besonders ungünstig rechnen), eine Änderung der Empfindlichkeit um 1,5 Proz. nach oben bzw. unten (die entsprechenden Temperaturen sind 20,45° *K* bei 760; 20,26 bei 720 und 20,61 bei 800 Torr). So extreme Schwankungen sind im Verlauf einer Messung kaum zu erwarten; man wird 5 mm pro Stunde als Maximum annehmen können; der dadurch entstehende Fehler im Absolutwert ist kleiner als 2 Promille, also in der Regel geringer als der Fehler des Anzeigeinstrumentes. Außerdem könnte man durch Kontrolle des Luftdruckes oder eine Eichung den Fehler noch weiter verringern.

Ungünstiger liegen die Verhältnisse, wenn man zu noch tieferen Temperaturen übergeht. Aber auch hier äußert sich der Fehler nicht in einem vorgetäuschten Ausschlag, sondern nur in einer Empfindlichkeitsänderung. Für den oben betrachteten Fall würde sich — wieder besonders ungünstig gerechnet — ergeben:

| Änderung des Druckes | Änderung der Empfindlichkeit |
|---|---|
| von 1 auf 2 mm | um 11 Proz. |
| von 2 auf 3 mm | um 8 Proz. |
| von 3 auf 4 mm | um 5 Proz., |

d. h., um bei einem Druck von 2 mm (etwa 10° K) eine Konstanz der Empfindlichkeit auf ± 1 Proz. zu erzielen, muß man den Druck auf etwa 0,2 mm konstant halten. Das ist aber experimentell leicht erreichbar[10]).

## § 5. Ergebnisse

Die Tabellen enthalten eine Auswahl aus den Beobachtungen, es werden die Höchst- und Tiefstwerte angegeben, sowie für die Umformer mit *Au*-*Ag*-Legierung außerdem der am häufigsten auftretende Wert. Für jeden Fall sind die in § 3 erläuterten Werte *A* und *B* angegeben sowie die Werte der Einstellzeit *t* (Absolutwerte und Relativwerte).

Tabelle II faßt die Beobachtungen an Gruppe 1 (s. § 3), Tabelle III[11]), IV und V an Gruppe 2 und Tabelle VI, VII und VIII an Gruppe 3 zusammen.

Tabelle II

*Pt*/*Kn*-*Mn*-Umformer

| ° $K$ | 293 | 78 | 20,4 |
|---|---|---|---|
| A | 1,0 | 0,9 | 4 |
| B | 1,0 | 2,1 | 25 |
| $t/t_{293}$ ($t_T$) | 1,0 (40) | 2,8 (114) | 0,7 (28) |

9) Durch Einführen gut leitender Metallteile (und evtl. durch Rühren) wird das Bad homogen temperiert.

10) Besonders beim Abpumpen über festem Wasserstoff ($T < 14$°K) ist für gute Homogenität zu sorgen (Anmerkung 9).

11) In den Tabellen III, IV und VI, VII wurden alle Messungen auf 10,0° K umgerechnet, die Korrekturen liegen zwischen 1 und 2 Proz.

*Kn*/*Kn*-*Mn*-Umformer

Tabelle III

*A*-Werte

| ° K | 293 | 78 | 20,4 | 10,0*) |
|---|---|---|---|---|
| Max. | 1,0 | 1,5 | 8 | 24 |
| Min. | 1,0 | 1,0 | 5 | — |

*) Nur wenige orientierende Messungen bei 10° K.

Tabelle IV

*B*-Werte

| ° K | 293 | 78 | 20,4 | 10,0*) |
|---|---|---|---|---|
| Max. | 1,0 | 3,5 | 50 | 300 |
| Min. | 1,0 | 2,3 | 31 | — |

Tabelle V

$t_T/t_{293}$-Werte (in Klammern $t_T$ in sec)

| ° K | 293 | 78 | 20,4 | 10,0*) |
|---|---|---|---|---|
| Max. | 1,0 (37—54) | 1,8—4,1 (66—220) | 0,6—1,9 (24—100) | 0,5—1,5 (25—80) |
| Min. | 1,0 (33—45) | 3,2—3,5 (105—154) | 0,8—1,6 (25—70) | |

*) Nur wenige orientierende Messungen bei 10° K.

Umformer: *Kn*/*Ag*-Legierung - *Au*-Legierung

Tabelle VI

*A*-Werte

| ° K | 293 | 78 | 20,4 | 14,0 | 10,0 |
|---|---|---|---|---|---|
| Max. | 1,0 | 3,5 | 12 | 20 | 40 |
| Min. | 1,0 | 2,5 | 6 | 8 | 17 |
| Häufigster Wert | 1,0 | 3,0 | 10 | 16 | 31 |

Tabelle VII

*B*-Werte

| ° K | 293 | 78 | 20,4 | 14,0 | 10,0 |
|---|---|---|---|---|---|
| Max. | 1,0 | 5,0 | 32 | 83 | 250 |
| Min. | 1,0 | 3,6 | 16 | 33 | 106 |
| Häufigster Wert | 1,0 | 4,3 | 26 | 67 | 194 |

Tabelle VIII

$t_T/t_{293}$ (in Klammern $t_T$ in sec)

| ° K | 293 | 78 | 20,4 | 14,0 | 10,0 |
|---|---|---|---|---|---|
| Max. | 1,0 (18—30) | 0,7—1,0 (13—30) | 0,2 (3—7) | 0,1—0,2 (2—6) | 0,1 (1—4) |
| Min. | 1,0 (11—16) | 0,7—0,9 (10—15) | 0,2—0,5 (4—6) | 0,2—0,4 (3—5) | 0,2—0,3 (2—4) |
| Häufigster Wert | 1,0 (11—35) | 0,6—1,0 (9—35) | 0,2—0,4 (4—15) | 0,1—0,3 (3—11) | 0,1—0,2 (1—8) |

Woher kommen die verhältnismäßig recht großen Unterschiede? Nach der oben skizzierten Auffassung ist die für die Verstärkung maßgebende Größe die spezifische Wärme des Systems. Dieses System besteht aus dem hauptsächlich ins Gewicht fallenden Heizer, sodann aus dem Thermoelement (hauptsächlich der Lötstelle) und aus der Isolation zwischen beiden. Die Isolation muß elektrisch vollkommen sein, thermisch soll sie so bemessen sein, daß kein merklicher Temperaturabfall in ihr erfolgt; d. h. die Temperatur der Lötstelle soll der Temperatur der Mitte des Heizers weitgehend entsprechen. Schließlich muß unter Umständen noch ein Teil der Thermodrähte zum System gerechnet werden bzw. die oben erwähnten Wärmewiderstände.

Entsprechend den besonderen Verhältnissen (s. § 3) bei den einzelnen Umformern ist die spezifische Wärme verschieden groß; insbesondere hängt das Verhältnis der spezifischen Wärmen $c_T/c_{Z.T.}$ stark davon ab, wieweit gegenüber der Masse des Heizers noch die der Thermoelemente ins Gewicht fällt. In Tabelle IX sind für die verschiedenen Materialien die relativen (ZT. gleich 1 gesetzt) spezifischen Wärmen und ihre Reziproken angegeben. Man erkennt sofort, daß die Unterschiede nach tieferen Temperaturen zu immer größer werden.

Es sind beträchtliche Unterschiede in der zu erwärmenden Masse möglich; zwei Extremfälle sind denkbar:

Fall A: Der Heizer wird genau in der Mitte von der Lötstelle praktisch punktförmig berührt unter Zwischenschaltung einer dünnen Isolierschicht.

Fall B: Die Zuführungen zur Lötperle liegen über eine gewisse Strecke parallel zum Heizer unter Zwischenschaltung einer dicken Isolierschicht.

In Fall A ist der Einfluß der spezifischen Wärme der Thermokombination zwar erkennbar, aber nicht entscheidend, in Fall B ist er nach

### Tabelle IX
Spezifische Wärmen $c_{rel}$ und ihre Reziproken $R$

| °K | 293 | | 78 | | – 20 | | 14 | | 10 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $c$ | $R$ | $c$ | $R$ | $c$ | $R$ | $c$ | $R$ | $c$ | $R$ |
| Konstantan | 1,00 | 1,0 | 0,50 | 2,0 | 0,017 | 59 | 0,0058 | 172 | 0,0021 | 476 |
| Manganin | 1,00 | 1,0 | 0,53 | 1,9 | 0,021 | 48 | 0,0073 | 137 | 0,0027 | 370 |
| System *Kn*/*Kn-Mn* | 1,00 | 1,0 | 0,52 | 1,9 | 0,020 | 50 | 0,0069 | 145 | 0,0025 | 400 |
| *Ag*-Leg. | 1,00 | 1,0 | 0,74 | 1,4 | 0,068 | 15 | 0,024 | 42 | 0,0086 | 116 |
| *Au*-Leg. | 1,00 | 1,0 | 0,81 | 1,2 | 0,12 | 8,3 | 0,044 | 23 | 0,016 | 63 |
| System *Kn*/*Au*-Leg.-*Ag*-Leg. | 1,00 | 1,0 | 0,71 | 1,4 | 0,063 | 16 | 0,022 | 46 | 0,008 | 125 |
| *Pt* | 1,00 | 1,0 | 0,71 | 1,4 | 0,056 | 18 | 0,020 | 50 | 0,0071 | 141 |
| System *Pt*/*Kn-Mn* | 1,00 | 1,0 | 0,61 | 1,6 | 0,36 | 28 | 0,013 | 77 | 0,0046 | 218 |

tiefen Temperaturen hin, wenn die $\Theta$-Werte sehr verschieden sind, überwiegend. Zwischen beiden Fällen ist natürlich jeder Zwischenzustand möglich. Für unsere beiden Thermokombinationen ist als Beispiel in der Tabelle die spezifische Wärme in der Weise berechnet worden, daß die Zuführungen zur Lötstelle auf etwa $^1/_7$ der Heizerlänge diesem parallel liegen (ähnlich Fall B!) (jeweils als „System" bezeichnet).

Unterschiede besonders im Absolutwert können auch dadurch bedingt sein, daß die Lötstelle nicht genau in der Mitte des Heizers angebracht ist, und zwar wird der Fehler um so größer, je größer die Wärmeleitung ist, d. h. je steiler die Kurve zum Rand hin abfällt. Da bei Konstantan die Wärmeleitung bei abnehmender Temperatur abnimmt, würde die Abweichung vom Höchstwert bei tiefen Temperaturen kleiner sein als bei ZT.; der uns hier interessierende Verstärkungsfaktor würde sich also zu groß ergeben. Bei unseren Dimensionen kann dieser Fehler im ungünstigsten Falle etwa 5 Proz. betragen, kann also außer Betracht bleiben.

Man kann die Höchstwerte als das ansehen, was bei Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln erreicht werden kann, während die häufigsten Werte dem Verhalten bei normaler Herstellung entsprechen; die niedrigsten Werte werden etwa dem oben angegebenen Fall B nahekommen. Die Beobachtungen sind damit qualitativ in Einklang. Die genaue Einhaltung einer bestimmten Dicke der Zwischenschicht war nicht möglich. Das äußert sich darin, daß sich unter den Höchstwerten solche mit kurzer Einstellzeit (dünne Isolationsschicht) und solche mit langer Einstellzeit (dicke Isolationsschicht) befinden.

Nach den obigen Ausführungen gilt (s. S. 23 und 26)

$$b = \frac{\Delta T}{\mu w t} = \frac{\text{Konstante}}{c_T}, \text{ d. h. } B = \frac{c_{293}}{c_T}.$$

Gibt man die spezifische Wärme $c_T$ in Einheiten der spezifischen Wärme bei ZT. an ($c_{rel}$), so muß also gelten $B \cdot c_{rel} = 1$. Das Verhalten dieser Größe ist ein scharfes Kriterium für die Richtigkeit unserer Auffassung und damit die Möglichkeit, aus unseren Versuchen auf das Verhalten aller denkbaren Thermoempfänger zu schließen. Die Beobachtungen sind in Tabelle X zusammengestellt. Die geforderte Konstanz ist danach nahezu erreicht für einen Wertebereich der spezifischen Wärmen zwischen 0,003 und 1, die Abweichungen sind qualitativ verständlich.

### Tabelle X
$B \cdot c_{rel}$-Werte

| System | Faktor | 293 | 78 | 20 | 14 | 10 | °K |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Kn*/*Kn-Mn* | $c_{Konst}$ | 1,0 | 1,8 | 0,9 | — | 0,6*) | |
| | $c_{Syst}$ | 1,0 | 1,8 | 1,0 | — | 0,8 | |
| *Kn*/*Ag*-Leg.-*Au*-Leg. | $c_{Konst}$ | 1,0 | 2,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | Max. |
| | $c_{Syst}$ | 1,0 | 3,5 | 2,0 | 1,8 | 2,0 | Max. |
| | $c_{Syst}$ | 1,0 | 2,5 | 1,0 | 0,7 | 0,9 | Min. |
| *Pt*/*Kn-Mn* | $c_{Pt}$ | 1,0 | 1,5 | 1,4 | — | — | |
| | $c_{Syst}$ | 1,0 | 1,3 | 0,9 | — | — | |

*) Nur wenige orientierende Messungen bei 10° K.

Man erkennt, daß die spezifische Wärme für den Heizer allein die Verhältnisse nicht richtig wiedergibt, bei Konstantan sind die Werte zu klein, und zwar für *Kn-Mn* als Thermoelement weniger als für *Ag*-Leg.-*Au*-Leg., bei Platin sind sie zu groß. Legt man die spezifische Wärme, die etwa dem Fall B entspricht, zugrunde, so ergibt sich für die Minimalwerte gute Übereinstimmung, die Maximalwerte werden jetzt zu groß. Die Übereinstimmung ist also qualitativ gut, insbesondere kommt der charakteristische Unterschied zwischen Platin und Konstantan als Heizer gut heraus (Platin: der Heizer hat höhere spezifische Wärme als die Thermodrähte; Konstantan: der Heizer hat die niedrigste spezifische Wärme; *Ag-Au* erhöhen besonders stark!). Ohne daß genaue Angaben über die Dicke und spezifische Wärme der Zwischenschicht vorliegen, sind nur solche qualitativen Vergleiche möglich.

Insbesondere muß eine Diskussion über die merkwürdig hohen Werte für $B \cdot c$ bei 80° *K* bis zum Vorliegen dieser Angaben zurückgestellt werden. Praktische Bedeutung haben sie nicht, da die auftretende Verstärkung nicht groß ist [nur etwa Faktor 2—3 im Ausschlag im Höchstfall[12])], da eben der Abfall der spezifischen Wärmen noch kaum eingetreten ist.

Die Maximalwerte, die allerdings nach dem Ausgeführten noch nicht die optimalen Werte zu sein brauchen, ergeben für die Verstärkung in $\Delta/t$ bei Verwendung von Konstantan und *Ag*-Leg.-*Au*-Leg. bei 10° K einen Faktor 40, in der Übertemperatur 250; d. h. die Vergrößerung der Übertemperatur kann bei *Ag-Au* zu etwa 15 Proz. ausgenutzt werden; bei *Kn-Mn* gilt entsprechend 24 und 300, d. h. Ausnutzung zu etwa 8 Proz.

Die Tabellen V und VIII geben einen Hinweis darauf, wie sich die Verstärkung auf $\Delta T$ und $t$ verteilt[13]). Die Thermodrähte mit schlechter Wärmeleitung (*Kn, Mn*) ergeben etwa gleiches $t$ bei 20° und bei 293°, die gut leitenden *Ag-Au* eine starke Verkleinerung von $t$. Durch geeignete Dimensionierung läßt sich das weitgehend beeinflussen.

Weitere Einzelheiten sollen gegebenenfalls bei der Beschreibung spezieller Geräte besprochen werden.

## § 6. Ausbaumöglichkeiten

Wir haben festgestellt, daß die Vergrößerung von $\Delta T$ um den Faktor 300 nur zu einem kleinen Teil als Empfindlichkeitssteigerung ausnutzbar ist. Ist das eine prinzipielle Grenze? Man kann auf Grund der Überlegungen von Dahlke und Hettner (5) einen größtmöglichen Verstärkungsgrad $V_{\text{opt}}$ angeben, wenn man das Verhältnis der $L_{\text{opt}}$ (vgl. S. 24!) bei der Temperatur $T$ und bei ZT. bildet:

$$V_{\text{opt}} = \frac{293}{T} \sqrt{\frac{\lambda_{293}}{\lambda_T}} .$$

Die Wärmeabgabe durch Strahlung nimmt für alle Substanzen proportional $\Delta T \cdot T^3$ ab, die andere im Vordergrund stehende Größe, die metallische Wärmeleitung, hingegen nimmt für reine Metalle nach tieferen Temperaturen hin beträchtlich zu, während sie für Legierungen (allerdings weniger stark) abnimmt. Eine große Verbesserung wird also nur mit Legierungen erreichbar sein.

Für den von uns hauptsächlich verwandten Konstantandraht (15 $\mu$ ⌀, 1,5 cm Länge) können wir das Verhältnis der Wärmeabgaben bei ZT. und bei 10° K zu etwa 10 abschätzen (die metallische Leitung geht auf etwa ein Sechstel zurück; die Abstrahlung ist bei ZT. ganz erheblich an der Gesamtabgabe beteiligt, bei 10° K völlig zu vernachlässigen); wir erhalten dann

$$V_{\text{opt}} \approx \frac{293}{10} \cdot \sqrt{10} \sim 100 .$$

Es lohnt also durchaus, nach Verbesserungen für den von uns erhaltenen Faktor 40 Ausschau zu halten[14]).

12) Cartwright (2) untersuchte das Verhalten von Thermoelementempfängern bei etwa 80° K (flüssige Luft) von anderen Überlegungen ausgehend. Er versprach sich dort folgende vier Vorteile:
1. Wärmeabgabe durch Strahlung fällt weg.
2. Seine Thermokombination $Bi$ + 11 Proz. $Sb$ hat bei 80° K eine höhere differentiale Thermokraft als bei ZT.
3. Für seine Legierung liegt die Wiedemann-Franzsche Zahl bei 80° K günstiger (d. h. bessere elektrische, schlechtere Wärmeleitung).
4. Bessere Nullpunktskonstanz wegen des Temperaturbades.

Nach unseren Überlegungen bringen 1. und 3. keinen wirklichen Gewinn, 4. würde bei 20° K noch besser sein.

13) Die Verkürzung der Einstellzeiten kann eventuell für Verwendung der Empfänger bei Wechsellichtmethoden von Bedeutung sein.

14) Der naheliegende Gedanke, supraleitende Empfänger (notwendigerweise in Verbindung mit Wechsellichtmethoden) zu verwenden, ist im Augenblick noch nicht realisierbar, da metallische Supraleiter im bequem zugänglichen Wasserstoffgebiet ($T$ < 10° K) nicht vorliegen. Die neu entdeckten Supraleiter [Halbleiter nach Aschermann, Friederich, Justi und Kramer (8)] scheinen zunächst nicht verwendbar, da sie beim Erwärmen nicht an einem scharfen Sprungpunkt, sondern in einem recht breiten Temperaturintervall wieder ihren Normalwiderstand erreichen. Außerdem dürfte es schwierig sein, Empfänger genügend kleiner Maße herzustellen.

Zuerst wird man fragen: Kann man noch geeignetere Thermokombinationen finden? Für die Auswahl ist zu fordern:

1. möglichst hohe differentiale Thermokraft im Gebiet der Wasserstofftemperaturen,
2. nicht zu hohe spezifische Wärme im Wasserstoffgebiet,
3. mechanische Bearbeitbarkeit.

In der Literatur ist eine Reihe von Thermokombinationen für tiefe Temperaturen bekannt, deren beste wir benutzten. Es ist aber durchaus möglich, daß bei Untersuchungen an Legierungsreihen in der Art von Keesom und Mitarbeitern (7) noch bessere Kombinationen gefunden werden; es würde sich außerdem empfehlen, die von Cartwright (2) für Arbeiten bei 80° K vorgeschlagenen Kombinationen auch noch bei 20° und 10° K zu untersuchen.

Besonders aussichtsreich erscheint die Verwendung von Bolometern[15]). Hier gilt die Überlegung über die spezifische Wärme entsprechend, nur müssen wir an Stelle der differentialen Thermokraft den Widerstandskoeffizienten $\alpha$ $(T)$ betrachten, d. h. statt $\varepsilon/c$ ist $\alpha/c$ von Bedeutung. Die Materialfrage liegt hierbei insofern etwas komplizierter, als für einen Stoff beide Größen günstige Werte haben müssen, wir also nicht kombinieren können[16]). Die allgemeinen Forderungen kann man so formulieren: „Der mechanisch gut zu handhabende Leiter muß bei Wasserstofftemperaturen bei geringer spezifischer Wärme ein genügend großes $\alpha$ und dabei noch bequem meßbaren Gesamtwiderstand haben."

Bei Legierungen, die nach dem oben Gesagten besonders aussichtsreich sein sollten, lassen sich diese Forderungen angenähert erfüllen. Es wurden Widerstände und Widerstandskoeffizienten bei tiefen Temperaturen für eine Reihe technisch geeigneter, bequem zugänglicher Materialien bestimmt. Tabelle XI gibt die Ergebnisse nur für die wenigen für unsere Zwecke als brauchbar gefundenen Stoffe[17]).

Tabelle XI

| ° K | 293 | | 80 | | 20 | | 10 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $r_{rel}$ | $\alpha \cdot 10^3$ | $r_{rel}$ | $\alpha \cdot 10^3$ | $r_{rel}$ | $\alpha \cdot 10^3$ | $r_{rel}$ | $\alpha \cdot 10^3$ |
| Konstantan | 1,000 | 0,05 | 0,989 | 0,05 | 0,975 | 0,3 | 0,964 | 1,5 |
| Manganin | 1,000 | 0,02 | 0,938 | 0,3 | 0,891 | 0,8 | 0,883 | 0,8 |
| Messing 58 | 1,000 | 1,5 | 0,633 | 1,8 | 0,522 | 3,0 | 0,498 | 4,6 |

Tabelle XII
Bolometerdaten

| ° K | $r_{rel}$ | $c_{rel}$ | $1/c_{rel}$ | $\alpha \cdot 10^3$ | $\alpha/c_{rel} \cdot 10^3$ | $(\alpha/c_{rel})_{rel}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 293 | 1,00 | 1,00 | 1,0 | 6,7 | 6,7 | 1,0 | *Ni* |
| 80 | 6,92 | 0,44 | 2,3 | 0,05 | 0,1 | 0,01 | Konstantan |
| 20 | 6,83 | 0,015 | 67 | 0,3 | 20 | 3,0 | $(r_{rel})_{293} = 7,00$ |
| 10 | 6,75 | 0,0019 | 526 | 1,5 | 790 | 118 | |
| 293 | 1,00 | 1,00 | 1,0 | 6,7 | 6,7 | 1,0 | *Ni* |
| 80 | 5,72 | 0,46 | 2,2 | 0,3 | 0,7 | 0,1 | Manganin |
| 20 | 5,44 | 0,018 | 56 | 0,8 | 44 | 6,6 | $(r_{rel})_{293} = 6,10$ |
| 10 | 5,39 | 0,0023 | 435 | 0,8 | 348 | 52 | |
| 293 | 1,00 | 1,00 | 1,0 | 6,7 | 6,7 | 1,0 | *Ni* |
| 80 | 0,71 | 0,48 | 2,1 | 1,8 | 3,7 | 0,6 | Messing 58 |
| 20 | 0,59 | 0,029 | 34 | 3,0 | 104 | 15 | $(r_{rel})_{293} = 1,13$ |
| 10 | 0,56 | 0,0038 | 263 | 4,6 | 1210 | 181 | |

Für reine Metalle ist diese Forderung jedoch nicht zu erfüllen, da der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme sowohl wie der des Widerstandes von der gleichen Größe beherrscht wird (der charakteristischen Debyeschen Temperatur $\Theta$). Wo die spezifische Wärme genügend klein ist, ist auch der Absolutwert des Widerstandes klein (für die praktisch vorzusehenden Dimensionen von der Größenordnung einiger $\mu\Omega$); $\alpha$ ist dabei außerordentlich groß (mehrere Prozente).

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß für Legierungen anderer Herkunft bei den tiefsten

15) Nach Theissing (6) haben Bolometer allerdings bei ZT. etwas größere Störanfälligkeit als Thermoumformer.

16) Bei Widerstandsthermometern braucht man nicht nach $c$ zu fragen, deshalb kann man für diese auch $Pb$ verwenden, das für unsere Zwecke ungeeignet ist ($\Theta$ recht klein!).

17) Die Untersuchung erstreckte sich über erneblich mehr Stoffe. Außerdem wurde eine umfangreiche Untersuchung an Legierungsreihen angestellt, über die in anderem Zusammenhang berichtet werden soll. Es ergaben sich dabei keine für den vorliegenden Zweck zu empfehlenden Stoffe.

Temperaturen erhebliche Abweichungen auftreten können, da dort oft schon geringe physikalische oder chemische Differenzen von großem Einfluß sein können; vgl. dazu z. B. die eingehenden Versuche an Phosphorbronze im Leidener Kälteinstitut (11).

Um die zu erwartenden Verbesserungen übersichtlich darstellen zu können, beziehen wir alle Größen auf Nickeldraht gleicher Dimension, weil Nickel bei ZT. den größten Widerstandstemperaturkoeffizienten hat, also für Bolometer dort am geeignetsten ist. Die Tabelle XII gibt die Widerstände bei allen Temperaturen in Vielfachen des Widerstands eines Nickeldrahtes von gleicher Dimension ($r_{rel}$) an, die spezifischen Wärmen ebenfalls in diesen Vielfachen $c_{rel}$ sowie ihren reziproken Wert, außerdem die Absolutwerte von $\alpha$ und die charakteristische Größe $\alpha/c$, schließlich $\alpha/c$ in Vielfachen des Wertes für Nickel bei ZT. Die Spalten 4 und 7 lassen erkennen, daß z. B. bei Konstantan die Vergrößerung der Übertemperatur zu etwa 22 Proz., bei Messing 58 zu etwa 70 Proz. ausnützbar wäre. Versuche mit Messing 58-Bolometern erscheinen danach sehr aussichtsreich, es sollte sich eine Steigerung der $\Delta/t$ um den Faktor 15 bei 20°, um den Faktor 180 bei 10° K ergeben. Bei Messing wird sich die Wärmeleitung ähnlich wie bei Konstantan verhalten (bei Bolometern fällt außerdem die Wärmeabgabe durch Leistung von Ausschlagsarbeit weg!), d. h. auch in diesem Falle erhält man für $V_{opt} \sim 100$. Man würde also mit Bolometern etwa die theoretische Leistungsgrenze erreichen können.

Der starke Abfall der spezifischen Wärmen muß bei allen Thermoempfängern eine Vergrößerung von $\Delta T/t$ hervorrufen; ob auch $\Delta/t$ vergrößert wird, hängt vom Verhalten des Temperaturanzeigers, z. B. differentiale Thermokraft oder Widerstandskoeffizient, ab[18]). Unsere Versuche haben gezeigt, daß es möglich ist, den Umfang der erzielbaren Verbesserung angenähert vorauszusagen, wenn die differentialen Thermokräfte bzw. Widerstandskoeffizienten und die spezifischen Wärmen[19]) bekannt sind.

**Literaturverzeichnis**

1) L. Bewilogua, ZWB-Forschungsbericht Nr. 1335.
2) C. H. Cartwright, Rev. Sci. Instr. **4**, 382, 1933.
3) Vgl. z. B. M. Czerny, Ann. d. Phys. **12**, 993, 1932.

18) Wird die Vergrößerung von $\Delta/t$ allein durch Verkürzung von $t$ hervorgerufen, könnte bei Verwendung von Nachweisinstrumenten sehr langer Einstellzeit die Verbesserung unter Umständen der Beobachtung entgehen.

19) Die spezifischen Wärmen von Legierungen lassen sich überschlagsmäßig aus den (für alle Elemente bekannten) Werten der Komponenten berechnen.

4) Vgl. F. Kerkhof, ATM — J 2404 — 1.
5) W. Dahlke und G. Hettner, Zeitschr. f. Phys. **117**, 74, 1941.
6) H. Theissing, Physik. Zeitschr. **38**, 557, 1937.
7) G. Borelius, W. H. Keesom, C. H. Johansson und J. O. Linde, Comm. Leiden 217d und e, 1932.
8) G. Aschermann, E. Friederich, E. Justi und J. Kramer, Physik. Zeitschr. **42**, 349, 1941.
9) I. A. v. Lammeren, Technik der tiefen Temperaturen, Springer 1941, S. 205ff.
10) Kohlrausch, Praktische Physik, Teubner, 1943, Bd. 1, S. 304ff. (Steiner).
11) P. H. van Laer und W. H. Keesom, Physica **5**, 541, 1938.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, Kältelaboratorium, Dezember 1942.

*(Eingegangen 5. August 1943)*

## Helligkeitsabfall und Farbänderung während der Dämmerung

Von H. Siedentopf und H. Holl

Über die Lichtverhältnisse während der Dämmerung liegen bereits eine Anzahl von Untersuchungen vor, die sich in der Hauptsache auf die Flächenhelligkeit am Zenit (1) oder an anderen Stellen des Himmelsgewölbes beziehen (2). Die Beleuchtung der horizontalen Fläche, die für verschiedene Fragen des praktischen Lebens, des Verkehrs usw. von hohem Interesse ist, wurde bisher noch nicht im ganzen Dämmerungsbereich gemessen. Die Arbeiten von Kähler (3), Bullrich (4) und anderen beziehen sich nur auf das Gebiet der bürgerlichen Dämmerung. Es wurden daher im Rahmen unserer meteorologisch-optischen Untersuchungen von Mai 1941 bis Oktober 1942 Messungen der Globalbeleuchtungsstärke für Sonnenhöhen von + 5° bis — 20° ausgeführt, über die im folgenden berichtet werden soll.

1. Beobachtungsverfahren. Alle Messungen erfolgten auf dem Dach der Universitätssternwarte ($\varphi = 50° \, 55',6$, $\lambda = 46^m \, 20^s,2$ östl., $h = 164$ m). Es wurden subjektive Messungen mit einem visuellen Photometer und objektive Messungen mit Photoelementen und Galvanometer durchgeführt. Infolge der Umstellung des Auges vom Zäpfchen- zum Stäbchensehen während der Dämmerung muß die subjektive Helligkeitsempfindung etwas anders verlaufen als die objektive Helligkeit, wenn die Farbe der Beleuchtung sich ändert.

a) Objektive Messungen. Wegen des großen Helligkeitsbereiches von rund 7 Zehnerpotenzen kamen verschiedene Kombinationen von Photoelementen und Galvanometern zur Anwendung; bei den größten Helligkeiten ($10^{3,5}$–10 Lux) ein AEG.-Luxmeter mit einem Photoelement $S$ 50 von der Firma Dr. B. Lange,

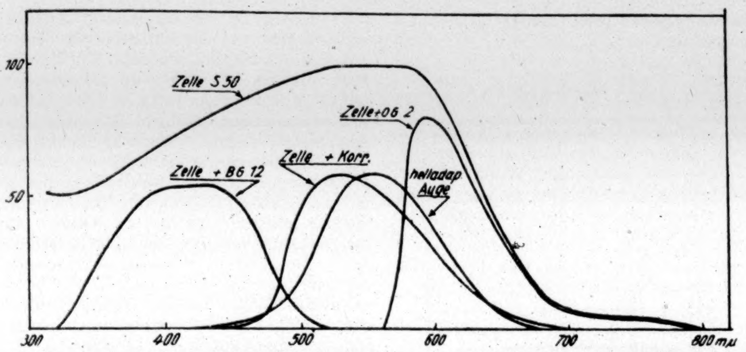



Fig. 1. Spektrale Empfindlichkeitsverteilungen der benutzten Zelle-Filter-Kombinationen.

bei mittleren Helligkeiten ($10$–$10^{-1}$ Lux) das gleiche Photoelement mit einem Multiflex-Galvanometer von $4 \cdot 10^{-9}$ Amp/Skt Empfindlichkeit und bei den geringsten Helligkeiten ($10^{-1}$ bis $10^{-3,5}$ Lux) ein Photoelement $S$ 75 von der Firma Dr. B. Lange mit einem Ruhstrat-Spiegelgalvanometer von $0,5 \cdot 10^{-10}$ Amp. Empfindlichkeit bei 6 m Skalenabstand.

Damit die Helligkeit in Lux ausgedrückt werden kann, ist es erforderlich, daß die spektrale Empfindlichkeitskurve der Zelle der Augenempfindlichkeit angeglichen wird. Dies wird durch ein von der Firma Dr. B. Lange geliefertes Korrektionsfilter angenähert erreicht; es bestand aus einem verkitteten Gelb-und Grünfilter, die an eine mattierte Milchglasscheibe gekittet waren. Durch die Mattierung der Oberfläche soll eine angenäherte Gültigkeit des Kosinusgesetzes erreicht werden. Die Eichung der Zellen mit den zugehörigen Filtern und Galvanometern erfolgte mit Hilfe einer Osram-Normallampe von 2360° Farbtemperatur bei senkrechtem Einfall der Lichtstrahlen auf die Zellenfläche.

Um auch die Farbänderung während der Dämmerung laufend verfolgen zu können, wurde gleichzeitig mit zwei Farbfiltern die einfallende Strahlung in zwei extremen Wellenlängenbereichen gemessen. Als Filter dienten Schottgläser $OG$ 2 und $BG$ 12, die an Stelle der Korrektionsfilter auf die Zellenfassungen gesteckt wurden. Die Oberflächen dieser Farbfilter waren nicht mattiert, um den Lichtverlust möglichst klein zu halten. Dabei mußten allerdings stärkere Abweichungen vom Kosinusgesetz in Kauf genommen werden, da die schräg einfallenden Strahlen einen längeren Weg im Filter zurückzulegen haben und daher stärker absorbiert werden. Die Durchlässigkeitskurven der beiden Farbfilter für senkrechten Lichteinfall und des Korrektionsfilters sind multipliziert mit der Zellenempfindlichkeit $e$ ($\lambda$) in Fig. 1 wiedergegeben. Gegenüber der Empfindlichkeitskurve des helladaptierten Auges ist das Empfindlichkeitsmaximum des Systems Zelle + Korrektionsfilter um etwa 20 m$\mu$ nach dem Kurzwelligen verschoben, während an den Rändern des Empfindlichkeitsbereichs die Darstellung gut ist.

Tabelle I

Abweichungen vom Kosinusgesetz

| $\alpha$ | 0° | 10° | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80° | 85° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zelle | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 0,99 | 0,97 | 0,91 | 0,81 | 0,52 | 0,27 |
| Zelle + $KF$ | 1,00 | 1,00 | 0,97 | 0,93 | 0,89 | 0,84 | 0,78 | 0,71 | 0,57 | 0,43 |
| Zelle + $FF$ | 1,00 | 1,00 | 0,99 | 0,98 | 0,96 | 0,93 | 0,83 | 0,63 | 0,32 | 0,18 |

Für die Abweichung vom Kosinusgesetz, die für die Zelle allein und für die Zelle mit Farb- und Korrektionsfilter untersucht wurde, ergaben sich die in der Tabelle I zusammengestellten Werte. Die horizontnahen Schichten geben danach einen zu kleinen Beitrag. Sehr wesentlich ist allerdings der Einfluß der Abweichungen nicht, da der Beitrag der aus geringer Höhe einfallenden Strahlung an sich gering ist. Bei gleichförmiger Flächenhelligkeit $B$ des Himmels ist die Beleuchtung der horizontalen Fläche gegeben durch

$$H_0 = c \cdot \int_0^{\pi/2} B \cos\alpha \sin\alpha \, d\alpha \,,$$

während wir bei der Abweichung $\varphi$ ($\alpha$) vom Kosinusgesetz erhalten:

$$H = c \cdot \int_0^{\pi/2} B \cdot \varphi(\alpha) \cos\alpha \sin\alpha \, d\alpha .$$

Mit den in Tabelle I angegebenen Werten von $\varphi$ ($\alpha$) für Zelle + Korrektionsfilter ergibt sich $H/H_0 = 0{,}85$; die gemessenen Werte der Beleuchtung sind also um 15 Proz. zu klein. Diese Korrektion wurde an den Messungen angebracht.

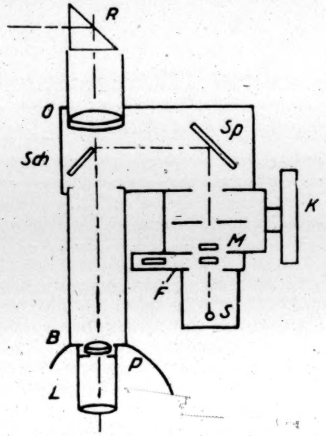



Fig. 2 Leuchtdichtemesser für geringe Helligkeiten.

Bei der Farbmessung spielt die Funktion $\varphi$ ($\alpha$) keine Rolle, da sie für Rot- und Blaufilter den gleichen Verlauf hat.

b) Visuelle Messungen. Mit einem visuellen Photometer zur Messung geringer Flächenhelligkeiten, das in der Institutswerkstatt gebaut war, wurde die Leuchtdichte einer etwa 1 qm großen, mit weißem Zeichenpapier belegten horizontalen Fläche gemessen, die auf einem Pfeiler auf dem Institutsdache angebracht war. Die Messung erfolgte aus rund 10 m Abstand vom Beobachtungsturm des Instituts aus. Durch den Turm war ein kleiner Teil des Himmels verdeckt; die deshalb an den Meßergebnissen anzubringende Reduktion wurde durch Vergleichsmessungen mit einer Sperrschichtzelle am Orte der weißen Fläche und auf dem Turm bestimmt, sie betrug 7 Proz. Das Reflexionsvermögen des Zeichenpapiers hatte den Wert 0,78. Einer gemessenen Flächenhelligkeit von 0,78 Apostilb entsprach also eine Beleuchtung von 1 Lux, oder wegen der Abdeckung durch den Turm ein Oberlicht von 1,07 Lux.

Der Aufbau des benutzten Leuchtdichtemessers geht aus der Fig. 2 hervor. Das Licht eines Schwachstromlämpchens *S* (4 Volt, 0,3 A) fällt durch die Filtergläser des Filterrevolvers *F* auf die Milchtempaxscheibe *M*. Diese beleuchtet den Magnesiumoxydschirm *Sch* über den mit Aluminium belegten Spiegel *Sp*. Durch die vor der Milchglasscheibe befindliche quadratische Meßblende *K* kann die Beleuchtung des Schirmes *Sch* in einem Bereich von 3 Zehnerpotenzen meßbar geregelt werden. Das Objekt, dessen Leuchtdichte gemessen werden soll, wird durch das achromatische Objekt *O* von 130 mm Brennweite in die Austrittspupille *P* abgebildet, so daß der Beobachter beide Gesichtsfeldhälften gleichmäßig beleuchtet sieht, auch wenn das Objekt Ungleichmäßigkeiten aufweist. Durch die Austrittspupille von 7 mm Durchmesser wird ein Winkelbereich von 3° ausgeblendet, dessen mittlere Leuchtdichte durch Vergleich mit der von der künstlichen Lichtquelle beleuchteten Gesichtsfeldhälfte bestimmt wird. Vor der Austrittspupille ist eine Positivlinse *B* angebracht, damit das Auge die Trennungslinie im Meßfeld scharf sieht, ohne akkommodieren zu müssen. Bei Aufstecken einer Lupe *L* (6fach) wirkt das Gerät wie ein astronomisches Fernrohr von 3,5facher Vergrößerung, wobei die Gesichtsfeldblende durch die Austrittspupille *P* gebildet wird. Auf diese Weise läßt sich die zu photometrierende Stelle genau einstellen. Vor dem Objektiv befindet sich ein um die optische Achse des Fernrohrs drehbares Reflexionsprisma *R*; dadurch wird erreicht, daß bei horizontalem Einblick alle Zenitdistanzen erreicht werden können. Durch ein vor dem Objektiv einschaltbares Neutralfilter konnte der Meßbereich um eine Zehnerpotenz nach Seite größerer Leuchtdichte erweitert werden.

Das scheinbare Gesichtsfeld des Photometers beim Einblick in die Austrittspupille beträgt etwa 15°; es wurde so groß gewählt, um auch bei den geringsten Flächenhelligkeiten noch eine gute Photometriergenauigkeit zu erzielen.

Der Filterrevolver *F* dient zur Erweiterung des Meßbereichs nach unten durch Einlegen von Neutralfiltern und zur Ermöglichung des Photometrierens farbiger Flächen durch Einlegen von entsprechenden Farbfiltern. Bei der Photometrie der Dämmerungshelligkeit ist die Anwendung von Farbfiltern unbedingt erforderlich, da dem Dämmerungslicht eine Farbtemperatur von der Größenordnung 10000° entspricht. Die Angleichung der Farbe geschah durch ein Schottfilter *BG* 7 von 2 mm Dicke; eine völlig befriedigende Farbgleichheit der beiden Gesichtsfeldhälften wird dadurch allerdings nicht erreicht, das war aber nur bei den größten Helligkeiten lästig.

Die Eichung des Photometers in Apostilb erfolgte durch Anschluß an eine Normallampe von 2360° Farbtemperatur, der Meßbereich des Photometers lag zwischen etwa 3 und $3 \cdot 10^{-5}$ Apostilb.

2. Ergebnisse der Beobachtungen. Mit dem visuellen Photometer wurde der Helligkeitsverlauf an 65 Abenden, mit den Sperrschichtzellen an 103 Abenden gemessen. Farbmessungen wurden an 79 Abenden durchgeführt. Die Beobachtungen erfolgten in der Zeit von Juni 1941 bis Dezember 1941 und von Juni 1942 bis September 1942.

a) Helligkeits- und Farbverlauf an einem klaren Abend. Als Beispiel für die Verhältnisse bei wolkenlosem Himmel betrachten wir die Messungen mit Sperrschichtzelle am 17. Aug. 1942. Die Helligkeit nimmt zunächst langsam, dann von etwa $h_{\odot} = -2°$ bis $h_{\odot} = -12°$ schneller, und zwar angenähert exponentiell ab. Dann wird die Abnahme wieder langsamer, bis bei etwa $-18°$ der Grenzwert der Nachthelligkeit erreicht ist, der etwas weniger als $10^{-3}$ Lux beträgt. Der Helligkeitsabfall in den verschiedenen Spektralbereichen ist nicht parallel, wie besonders der Vergleich der Kurven mit Rot- und Blaufilter zeigt. Je langwelliger der Spektralbereich, um so eher erfolgt das Umbiegen zum konstanten Wert der Nachthelligkeit. Als Farbmaß benutzen wir den Logarithmus des Verhältnisses der Rot- zur Blauhelligkeit, den wir als Farbindex (*F.I.*) bezeichnen. Die Kurve des *F.I.* zeigt, daß von kurz vor Sonnenuntergang bis zu einer Tiefe der Sonne von 10° unter dem Horizont der Blaugehalt der Beleuchtung ständig zunimmt. Bei weiterer Abnahme der Helligkeit wird der Rotgehalt wieder größer, bis schließlich gegen Ende der astronomischen Dämmerung ein Grenzwert erreicht wird, bei dem der Rotgehalt wesentlich höher als beim Tageslicht ist.

b) Farbenindex und Farbtemperatur. Der Farbenindex ist zwar ein gutes Charakteristikum für die Intensitätsverteilung im Spektrum, doch wegen der Abhängigkeit von der Wahl der benutzten Farbfilter ein willkürlich festgesetztes Maß, das mit den Werten anderer Beobachter bzw. anderer Instrumente nicht ohne weiteres verglichen werden kann. Wir führen daher die Farbtemperatur $T_f$ als Maß für die Intensitätsverteilung ein durch die Gleichung

$$F.I. = \log \frac{\int_0^\infty E(\lambda, T_f)\, p_r(\lambda)\, e(\lambda)\, d\lambda}{\int_0^\infty E(\lambda, T_f)\, p_b(\lambda)\, e(\lambda)\, d\lambda},$$

worin $E(\lambda, T_f)$ die Plancksche Funktion, $p_r(\lambda)$ bzw. $p_b(\lambda)$ die Durchlässigkeit des Rot- und Blaufilters und $e(\lambda)$ die Empfindlichkeit der Zelle. Die Integration für verschiedene Werte von $T_f$ muß numerisch ausgeführt werden, es ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen *F.I.* und $c_2/T_f$ ($c_2 = 14300$ Konstante

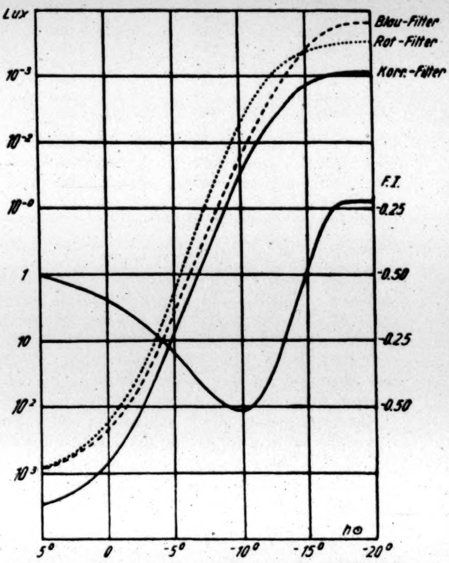



Fig. 3. Helligkeitsverlauf in verschiedenen Spektralbereichen und Farbänderung am 17. August 1942.

der Planckschen Funktion). Die Intensitätsverteilung im Spektrum des Dämmerungslichtes läßt sich zwar nicht streng durch eine Plancksche Funktion darstellen, aber mit einer im gemessenen Spektralbereich für unsere Zwecke hinreichenden Näherung. Die Beziehung zwischen dem Farbenindex und der nach der obigen Gleichung berechneten Temperatur ist in der folgenden Tabelle dargestellt.

Stellen wir uns vor, daß das Himmelslicht ausschließlich durch Rayleighsche Streuung der einfallenden Sonnenstrahlen entsteht, so erhalten wir für seinen Farbenindex

$$F.I._R = \log \frac{\int_0^\infty 1/\lambda^4\, I(\lambda)\, p_r(\lambda)\, e(\lambda)\, d\lambda}{\int_0^\infty 1/\lambda^4\, I(\lambda)\, p_b(\lambda)\, e(\lambda)\, d\lambda},$$

wobei $I(\lambda)$ die Intensitätsverteilung im extraterrestrischen Sonnenspektrum. Die Ausführung der Integration ergibt den Wert $F.I._R = -0{,}57$

Tabelle II

Farbenindex und Farbtemperatur

| *F.I.* | $c_2/T_f$ | $T_f$ |
|---|---|---|
| + 0,4 | 3,78 | 3780° |
| + 0,3 | 3,48 | 4110° |
| + 0,2 | 3,18 | 4500° |
| + 0,1 | 2,88 | 4960° |
| 0 | 2,58 | 5540° |
| — 0,1 | 2,27 | 6300° |
| — 0,2 | 1,97 | 7250° |
| — 0,3 | 1,67 | 8570° |
| — 0,4 | 1,37 | 10400° |
| — 0,5 | 1,06 | 13500° |
| — 0,6 | 0,72 | 20000° |
| — 0,7 | 0,33 | 43000° |

mit der zugehörigen Farbtemperatur $T_f = 17900°$ bzw. $c_2/T_f = 0{,}80$.

Dies ist offenbar der obere Grenzwert für die Farbtemperatur der Beleuchtung, denn einmal ist das einfallende Licht, das in der Atmosphäre gestreut wird, bereits teilweise durch Absorption im blauen Teil des Spektrums stärker geschwächt als im roten, und andererseits erfolgt die Streuung an den Dunstpartikeln in den tieferen Schichten der Atmosphäre nach einem Wellenlängengesetz $\lambda^{-1,3}$. Außerdem wird die Rayleighsche Streustrahlung der hohen Schichten in den darunterliegenden Teilen und im Dunst selektiv absorbiert, so daß der Grenzwert $T_f = 17900°$ praktisch nicht erreicht werden kann.

c) Der mittlere Farbverlauf bei verschiedener Bewölkung ist in Fig. 4 dargestellt. Das Material wurde in drei Gruppen zusammengefaßt, die wolkenlosen Abende, die Abende mit Zirrusbewölkung und die Abende mit starker Bewölkung (9/10–10/10). Die Abende mit stark wechselnder mittlerer Bewölkung wurden zur Mittelbildung nicht herangezogen. Der Verlauf der drei Kurven unterscheidet sich nicht erheblich, von $h_\odot = +5°$ bis $h_\odot = -9°$ erfolgt eine starke Zunahme der Farbtemperatur von rund 6000° bis rund 15000° und darauf ein rascher Abfall auf etwa 4200°. In den letzten Phasen der Dämmerung verliert der Begriff der Farbtemperatur seinen eigentlichen Sinn, da die Intensitätsverteilung im Spektrum durch die Emissionslinien des Nachthimmellichts mitbestimmt wird. Eine genaue spektralphotometrische Erfassung dieses Übergangs dürfte allerdings sehr schwierig sein, da man selbst bei den lichtstärksten Spektrographen Belichtungszeiten braucht, während derer sich die Größenordnung der Beleuchtung und ihrer Farbe bereits wesentlich ändert.

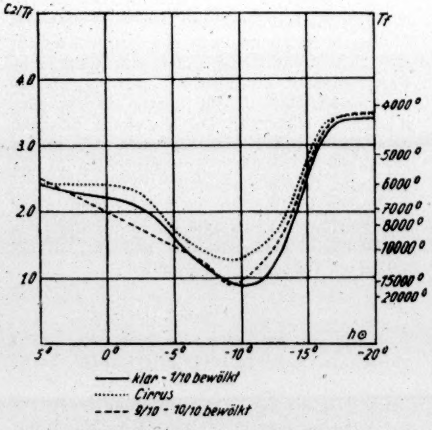



Fig. 4. Verlauf der Farbtemperatur während der Dämmerung bei verschiedener Bewölkung.

Bei Zirrusbewölkung ist im ganzen Verlauf der Dämmerung die Farbtemperatur etwas tiefer als bei wolkenlosem Himmel; bei bedecktem Himmel liegen um Sonnenuntergang und während der bürgerlichen Dämmerung die Farbtemperaturen höher, da die Wirkung des Abendrots wegfällt. Der Rayleighsche Grenzwert der Farbtemperatur $T_f = 17900°$ wird auch bei wolkenlosem Himmel nicht erreicht.

d) Der mittlere Helligkeitsverlauf bei verschiedener Bewölkung. Bei Anordnung der Beobachtungen nach der Stärke der Bewölkung zeigt sich, daß bei leichter Bewölkung bis 5/10 und Zirrusbewölkung praktisch der gleiche Verlauf des Oberlichts herauskommt wie bei wolkenlosem Himmel. Das Material wurde daher in folgende Gruppen unterteilt: 1. Wolkenlos bis 5/10 und *Ci*, 2. 5/10–9/10, 3. 10/10 bewölkt. Die Ergebnisse für diese Gruppen sind in Fig. 5 dargestellt und in der folgenden Tabelle zusammen mit den höchsten und niedrigsten Werten im ganzen Material und den höchsten und niedrigsten Werten bei wolkenlosem Himmel wiedergegeben. Diese Extremwerte sollen einen ungefähren Anhalt über die Variationsbreite der Beleuchtung in Abhängigkeit von der Bewölkung geben. Bei weiterer Vermehrung des Beobachtungsmaterials sind natürlich noch Überschreitungen nach beiden Seiten zu erwarten.

Bei den Beobachtungen von 1941, die an Zahl überwiegen, konnten die Messungen mit Sperrschichtzelle und Korrektionsfilter nur bis etwa $-11°$ durchgeführt werden, da das hochempfindliche Spiegelgalvanometer noch nicht zur Verfügung stand. Es sind daher in dem Bereich $-11° \leq h_\odot \leq -18°$ die mit dem visuellen Photometer erhaltenen Werte zur Mittelbildung

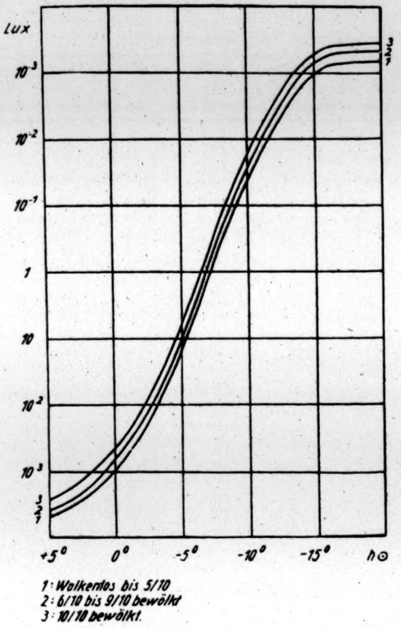



Fig. 5. Die Beleuchtung der horizontalen Fläche bei verschiedener Bewölkung.

benutzt worden, während für + 5° bis — 10° ausschließlich die mit Sperrschichtzelle und Korrektionsfilter gemessenen Werte herangezogen sind. Bei den größeren Helligkeiten oberhalb 1 Lux stimmen visuelle und photoelektrisch bestimmte Beleuchtungen überein, da die spektralen Empfindlichkeitskurven angenähert gleich sind, in dem mittleren Bereich von 1 bis $10^{-2}$ Lux zeigen die Messungen ebenfalls Übereinstimmung. Dies ist zu erwarten, da nach Fig. 4 in dem Bereich von — 7° bis — 11° die Änderung der Farbtemperatur gering ist. Erst unterhalb — 11° müssen stärkere Abweichungen auftreten, da die Empfindlichkeitskurve des dunkeladaptierten Auges von der der Zelle plus Korrektionsfilter merklich abweicht und eine rasche Farbänderung eintritt. Das stärker blau empfindliche Auge empfindet wegen der Verschiebung des Maximums der Energieverteilung nach Rot den Helligkeitsabfall stärker als die Zelle. Bei Beobachtung mit der Zelle erhält man daher unterhalb $10^{-2}$ Lux größere Werte für die Beleuchtung als bei der visuellen Messung. Ein an 9 Abenden im September 1942 durchgeführter Vergleich ergab in diesem Bereich im Mittel folgende Differenzen:

Tabelle IV. Differenz zwischen Zellenmessung und visueller Beobachtung

| log $Lux_{vis}$ | $\Delta$ log Lux |
|---|---|
| — 2,0 | 0,01 |
| — 2,2 | 0,03 |
| — 2,4 | 0,06 |
| — 2,6 | 0,08 |
| — 2,8 | 0,12 |
| — 3,0 | 0,17 |
| — 3,2 | 0,20 |
| — 3,4 | 0,21 |

Bei objektiver Messung mit einer Empfindlichkeitsverteilung, die der des helladaptierten Auges entspricht, erhält man bei klarem bzw. schwach bewölktem Himmel für den Grenzwert der Beleuchtung gerade $10^{-3}$ Lux. Um die Werte der Fig. 5 bzw. Tabelle III in objektive Helligkeiten konstanter spektraler Empfindlichkeitsverteilung zu verwandeln, sind die Werte der Tabelle IV als Korrektur anzubringen. Unsere Tabelle III bzw. Fig. 5 geben die visuell empfundene Beleuchtung, wie sie in zahlreichen Anwendungen über die Sichtbarkeitsgrenzen und Sehleistungen in der Dämmerung benötigt wird.

Der Einfluß der Bewölkung auf den Helligkeitsverlauf ist bemerkenswert gering. In den Mittelwerten ist die Beleuchtung bei wolkenlosem Himmel etwa um den Faktor 2 größer als bei völlig bedecktem Himmel, selbst die Extremwerte liegen innerhalb einer Zehnerpotenz. Andererseits zeigen die bei klarem Himmel — besonders gegen Ende der astronomischen Dämmerung — auftretenden Unterschiede, daß noch andere Einflüsse wirksam sind. Diese sind zum Teil in ionosphärischen Vorgängen zu suchen, die auch für die Schwankungen im Erdlichtanteil der Flächenhelligkeit des Nachthimmels verantwortlich sind. Außerdem ist von Bedeutung die Bewölkung an den Stellen der Erdoberfläche, die im Sonnenazimut im Winkelabstand $h_{\odot}$ vom Beobachtungsort liegen, da hierdurch die Beleuchtungsverhältnisse an der Schattengrenze in der Atmosphäre bestimmt werden. Endlich dürfte die Stärke und Schichtung des atmosphärischen Dunstes eine Rolle spielen; es ist ja bekannt, daß die charakteristischen farbigen Dämmerungserscheinungen im allgemeinen nur in der dunstfreien Luft des Hochgebirges zu beobachten sind, während sie in der dunsterfüllten Atmosphäre der Tiefebene nur sehr unvollkommen wahrgenommen werden können.

3. Anwendung auf Sichtbarkeitsgrenzen in der Dämmerung. Die Sehschärfe des menschlichen Auges wird mit abnehmender Helligkeit geringer. Man drückt im allgemeinen die Sehschärfe durch den reziproken Sehwinkel in Bogenminuten aus, unter dem ein bestimmtes

Tabelle III

Beleuchtung der horizontalen Fläche während der Dämmerung

| $h_\odot$ | Klar bis 5/10 | | 6/10—9/10 | | 10/10 | | Klar | | Größte Helligkeit | | Kleinste Helligkeit | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | log Lux | $n$ | log Lux | $n$ | log Lux | $n$ | max | min | log Lux | Bewölkung | log Lux | Bewölkung |
| + 5° | 3,67 | 30 | 3,61 | 25 | 3,39 | 16 | 3,77 | 3,59 | 3,78 | 3/10 Cu+Ac | 2,92 | 10/10 St |
| + 4 | 3,58 | 35 | 3,50 | 25 | 3,34 | 17 | 3,64 | 3,50 | 3,69 | 3/10 Cu+Ac | 2,77 | 10/10 St |
| + 3 | 3,48 | 37 | 3,38 | 28 | 3,23 | 17 | 3,50 | 3,38 | 3,62 | 5/10 Ci<br>8/10 Ac | 2,60 | 10/10 St |
| + 2 | 3,35 | 37 | 3,23 | 31 | 3,02 | 17 | 3,40 | 3,28 | 3,46 | 5/10 Ci | 2,44 | 10/10 St |
| + 1 | 3,18 | 39 | 3,06 | 26 | 2,82 | 18 | 3,23 | 3,10 | 3,33 | 4/10 Ci+Ac | 2,77 | 10/10 St |
| 0 | 2,98 | 41 | 2,82 | 25 | 2,67 | 19 | 3,06 | 2,88 | 3,13 | 5/10 Ci | 2,07 | 10/10 St |
| — 1 | 2,72 | 40 | 2,61 | 21 | 2,39 | 21 | 2,82 | 2,65 | 2,88 | 5/10 Ci | 1,83 | 10/10 St |
| — 2 | 2,40 | 39 | 2,28 | 22 | 2,09 | 24 | 2,54 | 2,33 | 2,57 | 3/10 Cu | 1,50 | 10/10 Cb |
| — 3 | 2,01 | 39 | 1,92 | 20 | 1,71 | 30 | 2,14 | 1,90 | 2,20 | 5/10 Ci | 1,19 | 10/10 St |
| — 4 | 1,56 | 39 | 1,43 | 20 | 1,25 | 29 | 1,70 | 1,40 | 1,72 | 2/10 Ac | 0,80 | 10/10 St |
| — 5 | 1,06 | 43 | 0,92 | 21 | 0,70 | 26 | 1,20 | 0,90 | 1,23 | 2/10 Cu | 0,39 | 10/10 St |
| — 6 | 0,53 | 47 | 0,34 | 16 | 0,18 | 26 | 0,71 | 0,22 | 0,75 | 2/10 Cu | —0,24 | 10/10 St |
| — 7 | 0,00 | 48 | —0,13 | 13 | —0,34 | 25 | 0,27 | —0,26 | 0,27 | Dunst | —0,71 | 10/10 St |
| — 8 | —0,50 | 40 | —0,68 | 12 | —0,85 | 25 | —0,29 | —0,77 | —0,24 | 2/10 Ac | —1,30 | 10/10 Cb |
| — 9 | —0,97 | 39 | —1,13 | 9 | —1,34 | 19 | —0,74 | —1,19 | —0,70 | 3/10 Ac | —1,79 | 10/10 Cb |
| —10 | —1,39 | 34 | —1,51 | 7 | —1,77 | 17 | —1,19 | —1,66 | —1,06 | 4/10 Ac | —2,31 | 10/10 Cb |
| —11 | —1,78 | 32 | —1,88 | 5 | —2,17 | 17 | —1,50 | —1,98 | —1,50 | 0/10 | —2,80 | 10/10 Cb |
| —12 | —2,16 | 22 | —2,28 | 4 | —2,52 | 16 | —1,83 | —2,37 | —1,83 | 0/10 | —3,25 | 10/10 Cb |
| —13 | —2,50 | 22 | —2,62 | 6 | —2,85 | 14 | —2,18 | —2,70 | —2,18 | 0/10 | —3,56 | 10/10 Cb |
| —14 | —2,77 | 23 | —3,03 | 6 | —3,05 | 11 | —2,53 | —3,08 | —2,53 | 0/10 | —3,37 | Nebel |
| —15 | —2,98 | 16 | —3,18 | 9 | —3,27 | 9 | —2,79 | —3,31 | —2,75 | 3/10 Cist | —3,57 | ,, |
| —16 | —3,11 | 15 | —3,32 | 7 | —3,37 | 9 | —2,89 | —3,31 | —2,87 | 3/10 Cist | —3,66 | ,, |
| —17 | —3,16 | 15 | —3,30 | 6 | —3,44 | 10 | —2,95 | —3,32 | —2,95 | 0/10 | —3,66 | ,, |
| —18 | —3,20 | 15 | —3,34 | 7 | —3,44 | 9 | —2,96 | —3,33 | —2,96 | 0/10 | —3,66 | ,, |

Testobjekt gerade noch wahrgenommen werden kann. Als Testobjekt wird gewöhnlich der Landoltsche Ring benutzt. Kombinieren wir unsere Kurven des Helligkeitsverlaufs in der Dämmerung mit den Werten neuerer Sehschärfebeobachtungen (5), so erhalten wir den in Fig. 6 dargestellten Gang der Sehschärfe mit der Sonnenhöhe. Der Einfluß der Bewölkung ist unerheblich. Kurz vor Ende der bürgerlichen Dämmerung ($h_\odot = -6°$) ist die Sehschärfe auf etwa die Hälfte des Tageswertes abgesunken, bei $h_\odot = -9°$ auf ein Zehntel. Im weiteren Verlauf wird die Abnahme der Sehschärfe langsamer; der bei Ende der astronomischen Dämmerung erreichte Grenzwert beträgt rund $^1/_{30}$ der Tagessehschärfe. Diese Daten stimmen gut überein mit den Angaben von Przybyllok (6), der die Sehschärfe während der Dämmerung unmittelbar mit Hilfe eines Gittertestes gemessen hat.

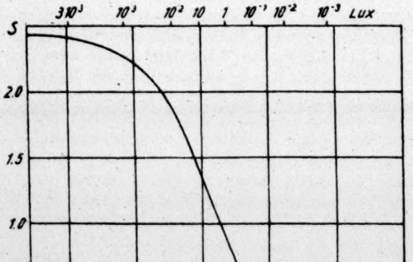



Fig. 6. Abnahme der Sehschärfe (Landolt-Test) in der Dämmerung.

Die Betrachtungen über Sehschärfe lassen sich noch nicht ohne weiteres auf die Sichtbarkeit von Objekten im freien Gelände anwenden, da sie sich auf einen großen Kontrast zwischen Objekt und Umfeld (schwarzer Test auf weißem Feld) beziehen, während im Gelände die Kontraste gering sind. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß die Leuchtdichte im Gelände, durch die die Adaptierung des Auges und damit seine Leistungsgrenze bestimmt wird, durch das mittlere Reflexionsvermögen der Landschaft mitbestimmt wird. Die Abhängigkeit der Sichtbarkeitsgrenze vom Kontrast wurde im Laboratorium untersucht (5, 7); wir benutzen die Werte für die Sichtbarkeitsgrenzen von dunklen Kreisscheiben auf einem hellen Untergrund, durch dessen Leuchtdichte die Adaptierung des Auges festgelegt ist. Als Maß für den Kontrast dient das Verhältnis der Flächenhelligkeiten von Objekt und Umgebung. Für das mittlere Reflexionsvermögen im Gelände setzen wir 10 Proz. an,

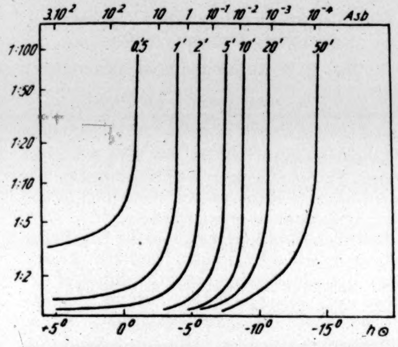



Fig. 7. Sichtbarkeitsgrenzen in der Dämmerung für dunkle Objekte von verschiedenem Durchmesser und Kontrast im Gelände von 10 Proz. Reflexionsvermögen.

dann ist die Leuchtdichte in Apostilb (asb) gleich $^1/_{10}$ der Beleuchtung in Lux. Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich für die Sichtbarkeitsgrenzen die Werte der Fig. 7. Jede Kurve trennt in der Fläche der Kontraste und Leuchtdichten (hier durch die Sonnenhöhe ausgedrückt) das Gebiet, in dem das Objekt unter dem betreffenden Sehwinkel wahrgenommen werden kann (links oberhalb) von dem Gebiet, in dem es für das Auge mit seiner Umgebung verschmilzt. Da der Übergang vom Wahrnehmbaren zum Nichtwahrnehmbaren nicht ganz scharf ist, sind die Kurven eher als mittlere Lage des Übergangsgebietes anzusehen. Da die zugrundeliegenden Werte aus Schwellenwertsbeobachtungen bestimmt wurden, ist zu erwarten, daß in der Praxis die Grenzen noch etwas ungünstiger sind, zumal, wenn es sich um das Aufsuchen von unbekannten Objekten handelt.

Die Änderung der Sichtweite während der Dämmerung, die durch die Verschlechterung der Kontrastschwelle mit abnehmender Adaptierungshelligkeit bewirkt wird, ist bereits von Knowles Middleton (8) diskutiert worden. Er findet für das Ende der Dämmerung einen Rückgang der Sichtweite auf ein Viertel des Wertes bei Sonnenuntergang. Mit Hilfe unserer neuen Ergebnisse über die Dämmerungshelligkeit und die Leistungsgrenzen des Auges können wir die Änderung der Horizontsicht mit $h_\odot$ etwas genauer verfolgen. Für die Sichtweite $S$ eines schwarzen Zieles gegen den Horizont gilt nach der üblichen Sichttheorie die Beziehung

$$S = \frac{1}{a} \ln 1/\varepsilon ,$$

wobei $a$ der mittlere Absorptionskoeffizient und $\varepsilon$ die relative Kontrastschwelle $\left(\frac{\text{Umfeld-Objekt}}{\text{Umfeld}}\right)$ des Auges, die außer von der Adaptierungshelligkeit noch von dem Sehwinkel abhängt, unter dem das Ziel erscheint. Bezeichnen wir mit $S_0$ die Sichtweite bei optimalem $\varepsilon = \varepsilon_0$ (Tageshelligkeit, Sehwinkel $> 2°$), so ist

$$S_0 = \frac{1}{a} \ln 1/\varepsilon_0 .$$

Drücken wir die Sichtweite in der Dämmerung in Einheiten dieser „Tagessicht" $S_0$ aus, so wird

$$S/S_0 = \frac{\ln 1/\varepsilon}{\ln 1/\varepsilon_0} = \frac{\log 1/\varepsilon}{2{,}25} .$$

Da in der Dämmerung die Flächenhelligkeit am Horizont stark azimutabhängig ist, müssen wir mit einem Mittelwert für die Adaptierungshelligkeit rechnen, und zwar setzen wir die beobachteten Beleuchtungswerte für mittlere Bewölkung (6/10–9/10) in asb statt in Lux an. Dann ergeben sich für die Horizontsicht von Zielen, die unter verschiedenen Sehwinkeln erscheinen, die Kurven der Fig. 8, wobei für die Abhängigkeit der visuellen Kontrastschwelle vom Sehwinkel und von der Adaptierungshelligkeit wieder das Material aus unseren Untersuchungen (5, 7) über die Leistungsgrenzen des Auges benutzt wurde[1]).

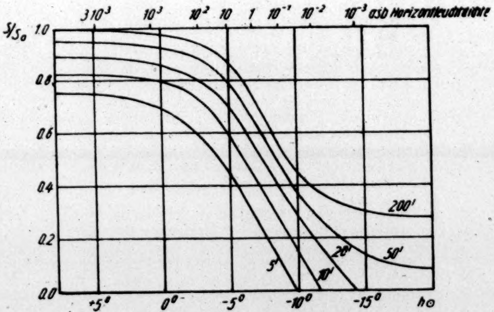



Fig. 8. Horizontsicht in der Dämmerung (6/10 bis 9/10 bewölkt) für verschiedene Sehwinkel des Zieles.

1) Es bleibt allerdings noch zu prüfen, wieweit sich die im Laboratorium gefundenen $\varepsilon$-Werte als Grundlage für Sichtschätzungen eignen. Da bei uns aber nur das Verhältnis der Kontrastschwelle-Logarithmen eingeht, dürfte Fig. 8 die Sichtabnahme richtig wiedergeben.

Man erkennt aus der Abbildung den großen Einfluß des Sehwinkels. Während für hinreichend große Objekte (Bergkuppen, Waldstücke) die Sichtweite bis zum Ende der astronomischen Dämmerung nur auf etwa ein Viertel des Tageswertes zurückgeht, wird sie für kleinere Objekte (Kirchtürme u. dgl.) bereits bei Sonnenhöhen von $-10°$ bis $-12°$ Null. Für Sichtschätzungen während der Dämmerung sind daher nur solche Objekte geeignet, die unter einem Sehwinkel von wenigstens 2° erscheinen.


## Zusammenfassung

Zur Untersuchung des Helligkeitsabfalls während der Dämmerung (Sonnenhöhen $+5°$ bis $-18°$) wurde mit einem visuellen Photometer und mit Sperrschichtzellen die Beleuchtung der horizontalen Fläche gemessen. Durch Vorschalten von Farbfiltern vor die Zelle ließ sich gleichzeitig der Farbverlauf der Beleuchtung bestimmen.

Der Einfluß der Bewölkung auf Helligkeit und Farbe ist verhältnismäßig gering; dagegen finden sich auch bei wolkenlosem Himmel noch merkliche Unterschiede zwischen den einzelnen Abenden.

Als Anwendung werden die Verschlechterung der Sehschärfe und die Sichtbarkeitsgrenzen während der Dämmerung betrachtet; für die Abnahme der Horizontsicht ergibt sich eine starke Abhängigkeit vom Sehwinkel des Objekts.


### Literaturverzeichnis


1) W. Brunner, Beiträge zur Photometrie des Nachthimmels. Publ. d. Eidgen. Sternwarte Zürich, Bd. VI, 1935.
2) B. Fessenkoff, Sur la constitution de l'atmosphère. Astr. Nachr. **220**, 33, 1923.
3) K. Kähler, Über die Helligkeit nach Sonnenuntergang. Meteorol. Zeitschr. **44**, 212, 1927.
4) K. Bullrich, Messungen der Leuchtdichte des Himmels und Himmelsfarbe. Meteorol. Zeitschr. **59**, 256, 1942.
5) H. Siedentopf, E. J. Meyer und J. Wempe, Neue Sehschärfemessungen. Zeitschr. f. Instr. **61**, 372, 1941.
6) E. Przybyllock, Helligkeit und Sehschärfe in der Dämmerung. Ann. d. Hydrogr. **60**, 287, 1932.
7) H. Siedentopf, Über die Sichtbarkeitsgrenzen (Sehschärfe und Kontrastschwelle). Forsch. u. Fortschr. **17**, 153, 1941.
8) W. E. K. Middleton, Sichtweite bei Mondlicht, Sternenlicht und Dämmerung. Meteorol. Zeitschr. **51**, 425, 1934.


Meteorologisches Institut der Universität Jena, Mai 1943.

*(Eingegangen 22. September 1943)*

## Über den spektroskopischen Nachweis geringster Mengen Wasser


Von H. Schüler und Eva Sauter

Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, Max Planck-Institut, Berlin-Dahlem


Es ist bekannt, daß da, wo zum Nachweis geringer Substanzmengen spektroskopische Methoden benutzt werden können, ein hohes Maß von Empfindlichkeit erreicht wird.

Anläßlich eines Vortrags über die Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen am Wasserdampf[1]), die im hiesigen Institut durchgeführt worden sind, wurde die Frage nach der Möglichkeit eines Nachweises geringster Mengen Wasser aufgeworfen.

Da nun die für die Wasserdampfuntersuchungen benutzte Versuchsanordnung auch für dieses Problem geeignet erschien, haben die Verfasser Versuche in dieser Richtung durchgeführt. Über die Ergebnisse sei im folgenden kurz berichtet.

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, eine Substanz sowohl durch Emissions- als auch durch Absorptionsspektren nachzuweisen. Für eine hohe Empfindlichkeit des Nachweises kommen nach allgemeinen Erfahrungen aber nur Emissionsspektren in Frage.

Beim $H_2O$-Molekül liegen nun die Anregungszustände energetisch so hoch, daß alle Übergänge nach dem Grundterm im Bereich der Vakuumspektroskopie liegen ($\lambda = 1780$ Å—983 Å, Ionisierungsgrenze). Das Arbeiten in diesem Gebiet ist mit besonderen experimentellen Schwierigkeiten verbunden (lichtschwache Vakuumspektrographen, geringe Empfindlichkeit der Platten).

Daher kommt eine Benutzung dieser Spektren praktisch nicht in Frage. Das beobachtete, im Sichtbaren liegende $H_2O$-Spektrum[1]) entspricht einem Übergang zwischen höheren Anregungszuständen. Seine Intensität ist ebenfalls für einen Empfindlichkeitsnachweis nicht groß genug.

Es muß also, um das angeschnittene Problem lösen zu können, ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Die benutzte Entladungsröhre, deren Mechanismus weiter unten zum Verständnis der Vorgänge kurz beschrieben werden soll, hat folgende Eigenschaften. Sie gestattet bei Benutzung entsprechend kleiner Stromdichten die Beobachtung aller Elementarvorgänge im Molekül, die durch

1) „Über den Anregungsmechanismus im $H_2O$-Molekül auf Grund der Befunde an seinem Emissionsspektrum im Sichtbaren" von H. Schüler und A. Woeldike, Physik. Zeitschr. **44**, 335, 1943.

Elektronenstoß ausgelöst werden. Ausgeschaltet sind in diesem Fall alle die Leuchtprozesse, die bei einer Zerstörung des Moleküls durch Elektronenstoß entstehen.

Beobachtet man nun bei der Anregung von Wasserdampf unter den angeführten Bedingungen ein starkes *OH*-Spektrum, so kann es sich nur um den natürlichen Zerfall eines durch Elektronenstoß angeregten, höheren Energiezustandes der Wassermolekel handeln, in dem Sinne:

$$H_2O^* \rightarrow OH^* + H.$$

Bei unseren Versuchen konnte eine Stromstärke von 5 mA benutzt werden, ohne daß Sekundärprozesse auftraten. Bei allen bisher von uns untersuchten Substanzen, die *OH*-Gruppen enthalten, darunter vor allem Methyl- und Äthylalkohol, ist kein natürlicher Zerfall beobachtet worden, der eine angeregte *OH*-Gruppe entstehen läßt.

Die in Frage kommende *OH*-Bande entspricht dem Übergang $^2\Sigma - {}^2\Pi$ und liegt, nach Rot abschattiert, bei $\lambda = 3064$ Å, also in einem Spektralgebiet, das mit einem Quarzspektrographen bequem zugänglich ist. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß es unter den weiter unten skizzierten Versuchsbedingungen möglich ist, bei Benutzung von Wasserstoff als „Trägergas" ein Spektrum zu beobachten, das keine Spur von *OH*-Banden zeigt, haben wir Wasser in bestimmten Gewichtsmengen der Entladung zugeführt.

Dabei ist es uns gelungen, $^1/_3$ mg Wasser im Spektrum nachzuweisen, wobei es gleichgültig ist, ob das Wasser allein oder als schwache Beimengung anderer Substanzen vorhanden ist. So wurden 60 g Dichlordifluormethan 0,3 mg $H_2O$ zugesetzt, so daß damit ein Verunreinigungsverhältnis von 1 : 180000 nachgewiesen wurde. Dies Zahlenverhältnis läßt sich bei den hier gegebenen Dimensionen der Röhre noch vergrößern, wenn man durch Vergrößerung des Einfüllstutzens der Röhre (s. weiter unten) entsprechend mehr Substanz auf ihren Wassergehalt untersuchen kann; denn es kommt bei der vorgegebenen Entladungsröhre nur darauf an, daß in einem Untersuchungsgang mindestens $^1/_3$ mg Wasser in den Entladungsraum gelangt.

Damit ist also eine Methode gegeben, schwächste Beimengungen von Wasser in Substanzen nachzuweisen, die unabhängig davon ist, ob die Substanzen flüchtiger, ebenso flüchtig oder schwerer verdampfbar sind als Wasser.

In letzterem Falle wird durch entsprechendes Erwärmen das Wasser in den Entladungsraum getrieben.

Der Entladungsweg der für diese Versuche benutzten Röhre[2]) ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Die Entladung geht von der wassergekühlten Hohlelektrode *A* durch den Teil *B* der Röhre, der mit flüssiger Luft gekühlt werden kann und tritt dann in den eigentilchen Beobachtungs-

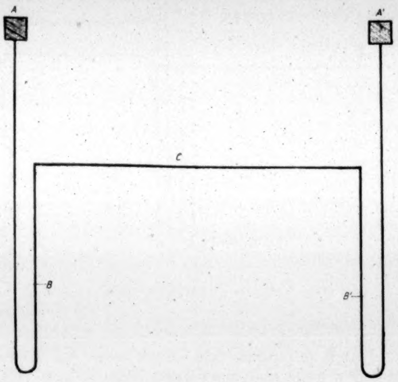



Fig. 1. Schema des Entladungsweges.

raum *C*. Von dort geht sie symmetrisch durch den Kühlraum *B'* zur anderen Elektrode *A'*. Die Ausführung der Röhre ist aus den Fig. 2 und 3 ersichtlich.

In den Einfüllstutzen *D* wird die Substanz gebracht, deren Wassergehalt nachgewiesen werden soll. Dann werden *B*, *B'* und *D* in flüssige Luft getaucht und die Röhre weitgehendst ausgepumpt. Darauf wird über den Stutzen *E* mit Hilfe eines Palladiumröhrchens der Röhre Wasserstoff von einigen Zehnteln Millimeter Druck zugeführt und mit Hilfe eines Transformators (Spannung ~ 10000 V, maximale Stromstärke 15 mA) eine Glimmentladung erzeugt. Da sich der Wasserstoff in den Kühlräumen *B* und *B'* nicht niederschlägt, nimmt die Entladung ungehindert den skizzierten Weg.

Durch die Kühlung von *B* und *B'* wird der Entladungsraum *C* von allen Fremdsubstanzen freigehalten, vor allem werden Wasserdämpfe, die sich leicht an den wassergekühlten Elektroden niederschlagen, ausgefroren.

(Vorversuche ohne Substanz in *D* haben gezeigt, daß der Beobachtungsraum *C* nur bei Kühlung von *B* und *B'* wirklich frei von *OH* ist.)

2) „Grundsätzliches zur Anregung organischer Moleküle durch Elektronenstoß in der Glimmentladung" von H. Schüler und A. Woeldike, Physik. Zeitschr. **42**, 390, 1941; Die Chem. Technik **15**, 99, 1942.

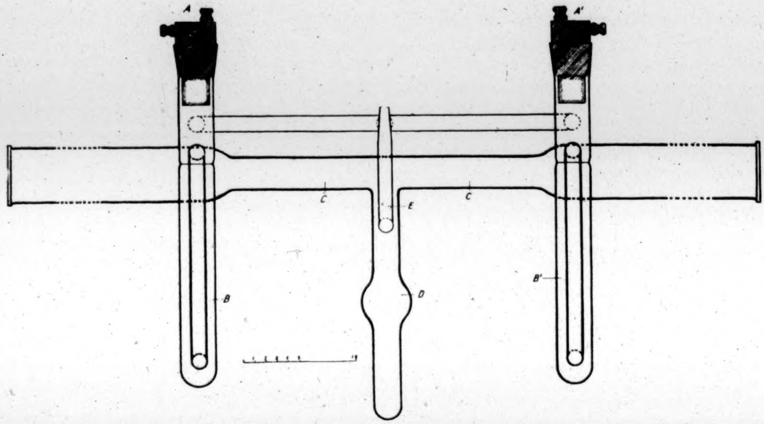



Fig. 2. Röhre von der Seite.

Durch entsprechende Erwärmung des Raumes *D* schafft man nun einen Dampfstrom von den zu untersuchenden Molekülen, der den Wasserstoff aus *C* verdrängt, so daß dort durch die Entladung nur die zu untersuchende Substanz angeregt wird. Aus dem Raum *C* gelangt der Dampfstrom in die Kühlräume *B* und *B'*, wo

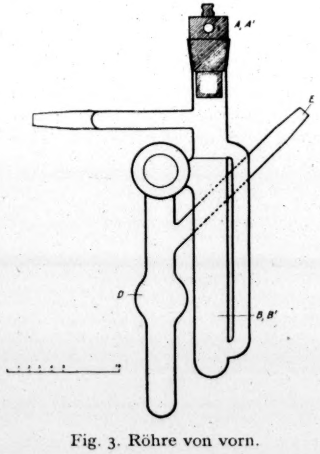



Fig. 3. Röhre von vorn.

er sich niederschlägt. An seiner Stelle übernimmt jetzt der Wasserstoff die Entladung bis zu den Elektroden.

Wir beobachten also in einem ständigen Dampfstrom und können so nach und nach die gesamte Substanz durch den Beobachtungsraum *C* treiben, wobei es notwendig ist, am Ende des Versuchs den Füllstutzen mindestens auf eine Temperatur von 70—100° C zu erwärmen, um sicher zu sein, daß kein Wasser darin zurückgeblieben ist.

Um möglichst reine Versuchsbedingungen zu erhalten und um die an den Wänden der Röhre haftenden Wasserhäutchen zu entfernen, ist sie aus Quarz hergestellt; so daß man sie zum Zweck bequemer Reinigung mit Hilfe eines Luft-Leuchtgas-Gebläses abbrennen kann. Außerdem kann man unbedenklich schnelle Temperaturänderungen vornehmen.

Hinsichtlich der quantitativen Beurteilung der nachzuweisenden Wassermenge läßt sich abschließend sagen, daß man bei konstanten Versuchsbedingungen und einiger Erfahrung die vorhandene Wassermenge an der Intensität der *OH*-Bande abschätzen kann.

Berlin-Dahlem, im Dezember 1943.

*(Eingegangen 6. Januar 1944)*

## Versuche zur Steigerung der Ausbeute von Kanalstrahlrohren durch Kapazitätsentladung

Von H. Neuert

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Köln

Bei Versuchen über die Kernumwandlung von Bor und Lithium durch Protonen von etwa 200 kV mit der Nebelkammer hatte seinerzeit F. Kirchner (1) eine beträchtliche momentane Steigerung der Zahl der Umwandlungsprozesse dadurch erreicht, daß er, statt die Entladungsspannung dauernd an das Kanalstrahlrohr anzulegen, eine Kapazität von 0,02 $\mu$F auf eine Spannung von etwa 30—40000 V auflud und erst im Moment der Expansion der Nebelkammer an das Kanalstrahlrohr anlegte. Offensichtlich war für ein gewisses kleines Zeitintervall nach Anlegen der aufgeladenen Kapazität eine höhere Entladungsstromstärke erreicht worden, die nicht im Dauerbetrieb aufrecht zu erhalten war. Die Versuche waren mit einem Kanalstrahlrohr aus Glas gemacht worden, das nur mit einigen mA dauernd belastet werden konnte. Es sollte nun untersucht werden, ob bei Kanalstrahlrohren aus Metall, die im Dauerbetrieb im allgemeinen höhere Belastungen zulassen, sich ebenfalls eine kurzzeitige Steigerung der Entladungsstromstärke erreichen ließ. Solche Versuche konnten auch Aufschluß geben, welche Ausbeuten sich überhaupt mit solchen Kanalstrahlrohren erzielen lassen.

Die Versuche wurden zunächst mit einem Rohr aus Stahl nach Oliphant und Rutherford (2) durchgeführt. Der Aufbau des Rohres ist aus Fig. 1 ersichtlich. Anode war ein Stahlrohr von 95 mm Außendurchmesser und 40 cm Länge. Der Entladungsraum von etwa 25 cm Länge war durch eine dünne Kupferscheibe gegen den darüber befindlichen Raum abgeschlossen. Kathode war ein Stahlrohr mit aufgeschraubtem Kanalstück, ebenfalls aus Stahl. Der Abstand zwischen den beiden Zylindern betrug 6 mm, der des Anodenrohres vom Kanalstück 10 mm. Die Kanallänge war 17 mm, der Durchmesser 3,5 mm. Das Kathodenrohr umschloß die Anode bis etwa zur halben Rohrlänge und ging dann zwecks Hochspannungsisolation in ein Glasrohr über. Dieses erlaubte zu beobachten, ob bzw. bei welchen Spannungen innen im Rohr Überschläge erfolgten. Der Raum unter dem Kanal wurde mit Leyboldschen Öldiffusionspumpen $P+Q$ evakuiert. Es wurde darauf geachtet, daß der Gasdruck im Entladungsrohr während aller Messungen ungefähr konstant war. Die Ionenausbeute wurde mit einem Faradaykäfig und dem ballistischen Galvanometer gemessen. Der Ionenstrahl trat aus dem Kanal ohne Nachbeschleunigung durch eine geerdete Blende von 13 mm Durchmesser in den (5 cm darunter befindlichen) 15 cm tiefen Faradaykäfig ein. Dieser war in der üblichen Weise von einem Schutzzylinder mit Schutzblende umgeben. Diese konnte nicht unmittelbar vom Kanalstrahl getroffen werden. Am Schutzzylin-

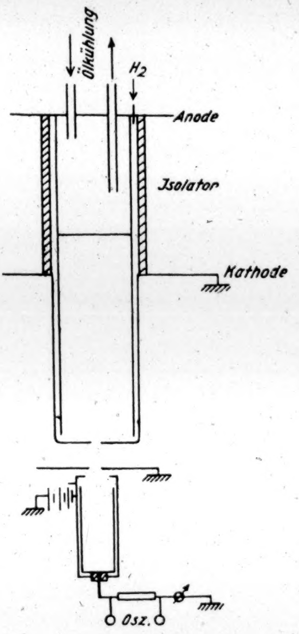



Fig. 1.

der lag eine negative Spannung von 300 bis 325 Volt. Um zu kontrollieren, ob diese genügend groß war, wurde die Abhängigkeit des Faradaykäfigstromes von der angelegten Spannung während der Messungen wiederholt gemessen. Es genügte meist schon eine Gegenspannung von 150 bis 200 Volt.

Das beschriebene Rohr lieferte im Dauerbetrieb etwa 0,6 mA Ionenstrom bei 50 kV Entladungsspannung und 15 mA Entladungsstrom. Zu den Kapazitätsentladungsversuchen wurde ein Kondensator von 0,56 $\mu$F auf Spannungen bis zu 65 kV aufgeladen und dann mittels eines geeignet gebauten Schalters kurzzeitig an das Kanalstrahlrohr angelegt. Der Schalter war so

konstruiert, daß er nur etwa $^1/_{60}$ - $^1/_{50}$ Sekunde die Hochspannung an die Anode brachte. In der Fig. 2 ist die pro Stoß erhaltene Ionenmenge in Coulomb als Funktion der Aufladespannung des Kondensators aufgetragen. Ein anderer Ordinatenmaßstab gibt die für die gesamte Entladungszeit von $^1/_{60}$ Sekunde gültige mittlere Ionenstromstärke an. Wurde nämlich der Ionenstoß statt zum ballistischen Galvanometer über einen

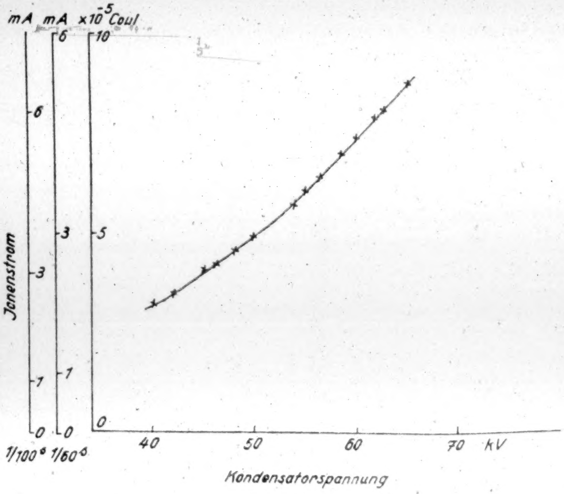



Fig. 2.

geeigneten Widerstand zur Erde abgeleitet, so konnte aus dem Potentialverlauf am Widerstand mit dem Oszillographen der zeitliche Verlauf des Stoßes am Faradaykäfig bestimmt werden. Es zeigte sich, daß der Ionenstrom im Faradaykäfig in dem betrachteten Zeitintervall von einem Höchstwert zu Beginn der Entladung exponentiell abnahm. In Fig. 2 ist ferner als Ordinate die mittlere Stromstärke in der ersten $^1/_{100}$ Sekunde aufgetragen. Man sieht, daß mittlere Stromstärken von über 5 mA für $^1/_{40}$ und etwa 7 mA für $^1/_{100}$ Sekunde mit diesem Rohr erzielt wurden. Wie Versuche mit verschieden großen Kapazitäten zeigten, hätte die Ausbeute durch Verwendung noch größerer Kapazitäten noch etwas gesteigert werden können.

Es wurden nun noch einige Versuche mit einer in demselben Kanalstrahlrohr eingebauten ionenoptischen Blende nach Hailer (3) vorgenommen. Der Blendendurchmesser war 15 mm. Die Anode wurde bis zu einem Abstand von 2,5 bis 3 mm an die Kathode herangebracht. Ferner war der Kanal bei gleichem Durchmesser auf 14 mm verkürzt worden. Der Gasverbrauch der Röhre war gegenüber den obigen Versuchen nun auf etwas mehr als das Doppelte angestiegen.

Messungen mit dem Faradaykäfig, sowie kalorimetrische Messungen zeigten, daß mit der Blende im Dauerbetrieb bei gleichen Strom- und Spannungsverhältnissen mindestens doppelt so große Ausbeuten erzielt werden konnten wie ohne Blende. Infolge des geringen Abstandes zwischen Kathode und Anode stieg allerdings die Zahl der spontanen Spannungsdurchbrüche. Es konnten deswegen nicht ganz so hohe Spannungen wie ohne Blende erreicht werden. Bei Entladungsspannungen bis 55 kV wurden, wie Fig. 3 zeigt, Ionenströme von 11 mA für $^1/_{50}$ Sekunde und bis zu 15 mA in der ersten $^1/_{100}$ Sekunde erzielt. Die Ausbeutekurve der Fig. 3 steigt nicht geradlinig mit der Spannung an, sondern rascher. Das hängt damit zusammen, daß einerseits die Ausbeute bei konstanter Entladungsstromstärke mit der Spannung ansteigt, andererseits bei Kapazitätsentladungen die Entladungsstromstärke im ersten Moment der Entladung bei sonst konstanten Verhältnissen ebenfalls mit der Spannung ansteigt. Der zeitliche Verlauf des Entladungsstromes im Kanalstrahlrohr während der Kapazitätsentladung konnte dadurch verfolgt werden, daß die Kathode über einen induktionsfreien Widerstand von einigen hundert Ohm geerdet war und der Spannungsabfall am Widerstand am Kathodenstrahloszillographen beobachtet wurde. Die Entladungsstromstärke klang exponentiell ab. Aus dem maximalen Ausschlag am Oszillographen konnte die maximale Entladungsstromstärke und aus dem Gesamtverlauf die ungefähre mittlere Entladungsstromstärke berechnet werden. Beide Größen sind in Fig. 4 als Funktion der Aufladespannung des Kondensators aufgetragen. Es fließen demnach kurzzeitig Ströme von weit über 100 mA. Ein Vergleich der Fig. 3 und 4 zeigt, daß für mittlere Spannungen ein Ausbeuteverhältnis von 1 : 15 bis 1 : 12 erreicht wurde.

Die Versuche haben ergeben, daß die im Dauerbetrieb erzielten Ionenströme keine Grenze der Leistungsfähigkeit von Kanalstrahlrohren darstellen, sondern daß es möglich sein dürfte, durch Steigerung von Stromstärke und Span-

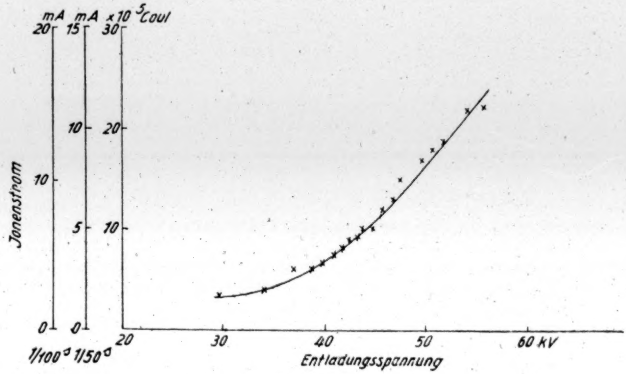



Fig. 3.

nung diese noch beträchtlich zu erhöhen. Man wird sich dieser Methode der Kapazitätsentladung besonders dann mit Vorteil bedienen, wenn die vom nachbeschleunigten Ionenstrahl erzeugte Strahlung nur kurzzeitig auftreten soll, also z. B. bei Versuchen mit einer kurzzeitigen

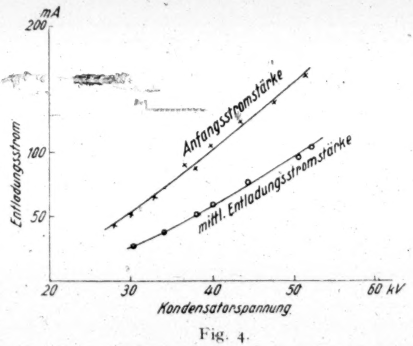



Fig. 4.

Neutronenquelle. Man umgeht damit manche Schwierigkeit, die die Abschirmung der primären Neutronenstrahlung und der sekundär entstehenden Strahlen für die Zwischenzeiten mit sich bringt. Den gleichzeitig auftretenden Vorteil der stark erhöhten Ionenausbeute hat Kirchner bei seinen Nebelkammeraufnahmen schon ausgenutzt.

Herrn Professor Kirchner danke ich für sein Interesse am Fortgang der Untersuchung und mehrere Diskussionen.

## Zusammenfassung

Nach einer Methode von Kirchner wird eine vorher auf eine geeignet hohe Spannung aufgeladene Kapazität momentan durch ein Kanalstrahlrohr entladen. Dadurch wird gegenüber dem Dauerbetrieb kurzzeitig ein Mehrfaches der Ionenausbeute erzielt. Die Abhängigkeit der Ausbeute wird für ein Kanalstrahlrohr nach Oliphant und ein solches mit Hailerscher Blende mit Faradaykäfig und ballistischem Galvanometer bis zu einer Spannung von etwa 60 kV ausgemessen. Kurzzeitig werden Ströme von 10 bis 15 mA erzielt.

### Literaturverzeichnis

1) F. Kirchner, Naturwiss. **21**, 473, 1933.
2) M. E. L. Oliphant und E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. **141**, 259, 1933.
3) C. Hailer, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **17**, 115, 1938.

Köln, im Dezember 1943.

*(Eingegangen 10. Dezember 1943)*

# ZUSCHRIFT

## Ultraschallerzeugung mittels Elektrostriktion[1])

Von H. Falkenhagen und R. Mees

Bisher sind mechanische, thermische, magnetostriktive und piezoelektrische Ultraschallgeber bekannt, die zur Erzeugung von Ultraschall benutzt werden[2]). Kürzlich gelang es im hiesigen Institut für theoretische Physik, einen neuen leistungsfähigen Ultraschallgeber zu entwickeln, der mittels Elektrostriktion von Flüssigkeiten Ultraschall zu erzeugen in der Lage ist. Mit diesem Schallgeber wird es möglich sein, mit weit höheren Frequenzen zu arbeiten, als es mit dem piezoelektrischen Schallgeber möglich ist. Nähere Einzelheiten über den Bau und die Wirkungsweise des neuen Ultraschallgebers werden in einer folgenden Arbeit ausführlich beschrieben[3]).

1) Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Dresden.

2) Vgl. E. Hiedemann, Grundlagen und Ergebnisse der Ultraschallforschung, Berlin 1939, und L. Bergmann, Der Ultraschall, 3. Auflage, Berlin 1942, sowie den in der Physikalischen Zeitschrift erscheinenden Ultraschallbericht von H. Falkenhagen und R. Mees.

3) Dissertation von R. Mees, demnächst in dieser Zeitschrift.

*(Eingegangen 6. März 1944)*

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1. — Druck: Bibliographisches Institut AG. — Printed in Germany.

Zur Veröffentlichung in den nächsten Heften der Reichsberichte wurden angenommen:

**E. Rohloff, Greifswald, Die Anodenflamme des Hochstromkohlebogens.** (29 Spalten, 19 Figuren.) Eingegangen am 18. 2. 44.

Zusammenfassung

1. Das Verhalten der Anodenflammen (Dampfstrahlen, die aus dem Anodenkrater hervorbrechen) von Hochstrombogen wurde anschließend an das Kurzschließen des Bogens mit einer Drehspiegelapparatur untersucht. Es ergab sich, daß praktisch gleichzeitig mit dem Zusammenbrechen des Feldes die Flamme sich von der Anode abzulösen beginnt, wobei die Helligkeit des nachströmenden Dampfes sofort geringer wird. Dies ist eine Bestätigung der Finkelnburgschen Ansicht, daß das von der Anode verdampfende Material in einem anomalen Anodenfall dicht vor der Anode auf höhere Temperatur gebracht wird. Weiter ergaben sich die Nachleuchtdauern der abgelösten Flammen zu einigen $10^{-3}$ sec, womit sich das Leuchten dieser Flammen als thermisch erwies.
2. Es wurden dieselben Messungen wie unter 1. mit einer neu entwickelten Zeitlupenapparatur gemacht. Aus hiermit erhaltenen Photoaufnahmen konnte das Schrumpfen des Volumens der abgelösten Flamme in Abhängigkeit von der Zeit angenähert gemessen werden. Reinkohleflammen schrumpfen schneller als Beckflammen, wobei sich der Vergleich, wie auch später immer, auf gleich lange Flammen bezieht.
3. Das letzte Ergebnis von 2. stimmt damit überein, daß die Gesamtstrahlung der Reinkohleflamme größer ist als die der Beckflamme mit Ausnahme eines bestimmten Gebietes, das auf die Oberfläche der Beckflamme beschränkt ist. Dies folgte einmal aus der photographischen Schwärzung und zweitens aus Gesamtstrahlungsmessungen.
4. Ein leerer Kondensator wurde parallel zum Bogen geschaltet und dieser Vorgang mit der Zeitlupe registriert. Es entstand ein kurzzeitiges (etwa $10^{-4}$ sec) Absinken des Anodenfalls, das sich als Stelle von geringerer Helligkeit („Delle") in den Aufnahmen zeigte und die Geschwindigkeit des Dampfstrahles in jedem Punkt der Flamme zu messen gestattete. Bei gleicher Flammenlänge ist die Geschwindigkeit in der Reinkohleflamme größer als in der Beckflamme.
5. In erster Näherung lassen sich die Vorgänge in der Flamme theoretisch erfassen. Die Theorie wurde mit den experimentellen Befunden verglichen; wo sich Abweichungen zeigen, lassen sich dafür plausible Erklärungen geben.
6. Es gelang, aus den Messungen unter 4. und mit Hilfe der unter 5. genannten Theorie die Temperatur in jedem Punkt der Flamme zu bestimmen. Bei gleicher Flammenlänge haben Reinkohleflammen höhere Temperatur als Beckflammen. Die anzubringenden Korrektionen, die zugleich Hinweise für Verfeinerungsmöglichkeiten der Theorie geben, werden im einzelnen diskutiert.

**M. Knoll und Kühnreich, Berlin-Charlottenburg, Sekundäremission von Kristallphosphoren bei hohen Elektronengeschwindigkeiten.** (4½ Spalten, 1 Figur.) Eingegangen am 18. 2. 44.

**W. Bartholomeyczyk und R. Seeliger, Greifswald, Über die Erzeugung von Ionenstrahlen.** (7 Spalten, 4 Figuren.) Eingegangen am 19. 3. 44.

**E. Bagge, Berlin-Dahlem, Resonanzbedingung und Dee-Form.** (12 Spalten, 3 Figuren.) Eingegangen am 4. 4. 44.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß bei geeigneter Abänderung der Deeform die Umlaufszeiten der Teilchen gegenüber der halbkreisförmigen Konstruktion um weniger geändert werden, als dies schon durch die relativistischen Effekte bewirkt wird. Die Einhaltung der Resonanzbedingung ist also nicht gefährdet, wenn an Stelle der bisherigen Deeform eine kapazitätsärmere verwendet wird, bei der die beiden Plattenpaare nach dem Rande hin weiter voneinander entfernt sind.